

Chem.

349(13)

Chem. 349(13)

Reelfot

Ueber
Transspiration homologer Flüssigkeiten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

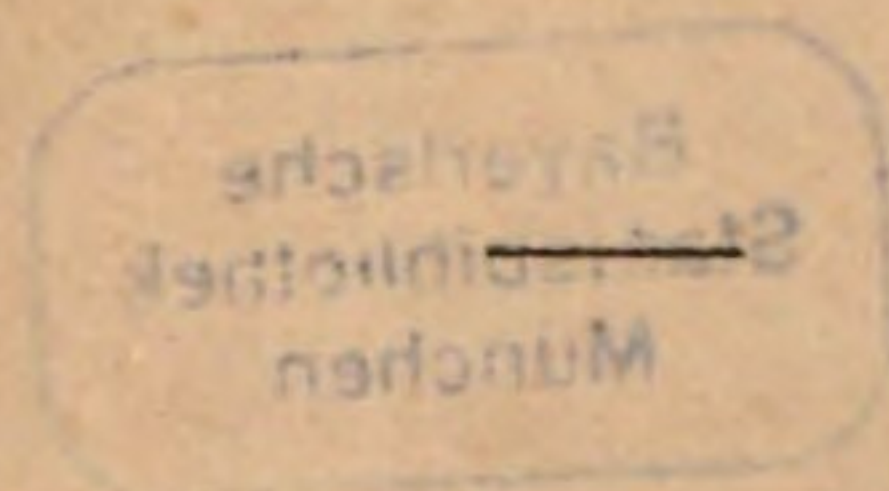
bei der

philosophischen Facultät zu Bonn

eingereicht

von

Ludwig Rellstab.



Namen der Opponenten:

C. Goering, Dr. philos.

F. Jahn, Lehrer der Mathematik.

A. Ewald, cand. med.

Bonn,

Druck von Carl Georgi.

1868.

Transpiration homologer Flüssigkeiten.

Inaugural-Dissertation

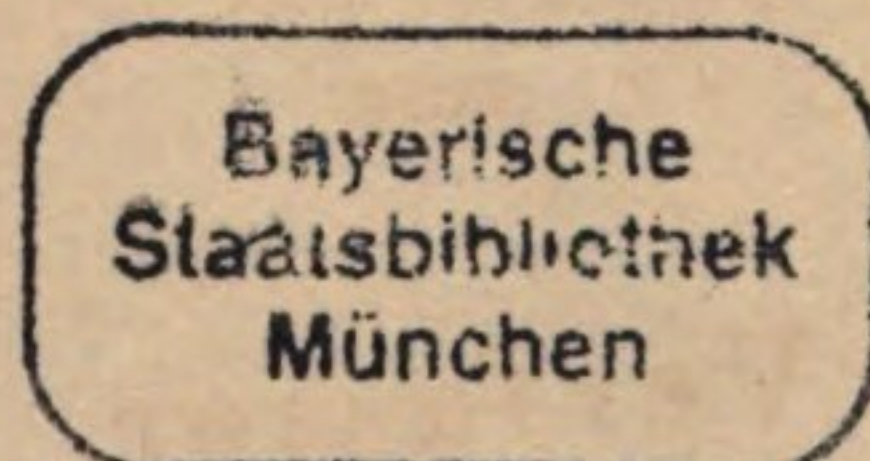
von

Erkennung der Doctorwürde

bei der

philosophischen Facultät zu Bonn

Landolt



Namen der Opponenten:

C. Goerke, Dr. philos.
F. Jahn, Lehrer der Mathematik
A. Kuntz, cand. med.

Bonn.

Druck von Carl Georg.

1868.

Seinem

hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. H. Landolt

ehrerbietigst gewidmet

vom

Verfasser.

Die Kunst der Buchführung ist eine Wissenschaft, die sich mit der Aufzeichnung und Darstellung der Geschäftsvorfälle eines Unternehmens beschäftigt. Sie ist eine der wichtigsten Grundlagen für die Führung eines Unternehmens und die Darstellung seines Vermögens und seiner Leistungsfähigkeit.

Herrn Prof. H. Landolt

ehrentätigst gewidmet

vom

Verfasser:

Die Kunst der Buchführung ist eine Wissenschaft, die sich mit der Aufzeichnung und Darstellung der Geschäftsvorfälle eines Unternehmens beschäftigt. Sie ist eine der wichtigsten Grundlagen für die Führung eines Unternehmens und die Darstellung seines Vermögens und seiner Leistungsfähigkeit.

I.

Ueber den Ausfluss von Flüssigkeiten aus capillaren Röhren haben vorzugsweise Poiseulle und Graham Versuche angestellt.

Poiseulle ¹⁾ ermittelte die Abhängigkeit der Ausflussgeschwindigkeit oder Transpiration von den Dimensionen der Capillarröhre und von dem auf der Flüssigkeit lastenden Druck. Er fand, dass die in gleichen Zeiten ausfliessenden Volumina dem Druck direkt den Längen der Capillarröhre umgekehrt proportional seien, und sich wie die vierten Potenzen der Durchmesser der Röhre verhielten. Er lenkte dann die Aufmerksamkeit vorzüglich auf die Veränderungen der Transpirationszeiten, welche durch Beimischung geringer Mengen von Salzen oder Säuren zum Wasser hervorgebracht werden. Vorzüglich beobachtete Er die Veränderungen der Ausflussgeschwindigkeit des Blutserums durch Beimischung solcher Stoffe, die theils als Nahrungsmittel dienen, theils von stärkerer Einwirkung auf den Organismus sind und diesem als Medikamente oder Gifte zugeführt werden. Im Laufe dieser interessanten Untersuchung machte er auch die Bemerkung, dass eine Mischung von Alkohol und Wasser, welche gerade der chemischen Verbindung $C_2 H_6 O + 3 H_2 O$ entspräche, auch einen Maximalwerth der Ausflusszeit zeige. Dass bei dieser Mischung auch ein Maximum der Contraktion und Wärmeentwicklung eintritt, war schon früher bekannt.

Durch diese Beobachtung wurde Th. Graham ²⁾ veranlasst, eine Reihe von Versuchen anzustellen, um zu ermitteln, ob sich ähnliche Verhältnisse bei der Mischung von Säuren mit Wasser

¹⁾ Poiseulle, Mém. Savants Etrangers, IX. 433. Ann. Chem. Pharm. LXIV. 129.

²⁾ Th. Graham, Ueber die Beziehungen zwischen der Transpiration tropfbarer Flüssigkeiten und der chemischen Zusammensetzung. Philos. Transact. 1861, 373. Ann. Chem. Pharm. N. R. 47, 30.

auffinden lassen. Er untersuchte u. a. Mischungen von Wasser mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Ameisensäure, Essigsäure u. a. m. und fand in der That auffallende Uebereinstimmungen bestimmt charakterisirter Hydrate mit eminenten Werthen der Ausflusszeiten. Er untersuchte auch noch einige Alkohole der Reihe $C_n H_{2n+2} O$, und fand für den steigenden Kohlenstoffgehalt derselben auch steigende Transpirationszeiten. Hierbei regte er die Frage an, ob sich vielleicht für chemisch ähnliche Körper für gleiche Zusammensetzungs-Differenzen auch gleiche Veränderungen der Transpirationsgeschwindigkeit nachweisen liessen.

Diese Frage näher zu erörtern, ist der Zweck der vorliegenden Abhandlung. Eine wesentliche Schwierigkeit bei diesen Versuchen liegt darin, die zu untersuchenden Körper im Zustand möglicher Reinheit zu erhalten. Durch einen besonders glücklichen Umstand war ich in die Lage versetzt, mich einer Reihe von Präparaten bedienen zu können, welche mit der grössten Sorgfalt rein dargestellt waren, und bereits zu Bestimmungen der Brechungscoefficienten sowie der Dampfspannungen gedient hatten. Ich verdanke diese Präparate der Güte des Herrn Professors Landolt, in dessen Laboratorium es mir vergönnt war, vorliegende Untersuchungen auszuführen.

Es ist mir Pflicht und Bedürfniss zugleich, diesem Herrn an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen für die unermüdliche Unterstützung und Förderung durch Rath und That, die er mir während meiner Arbeit hat zu Theil werden lassen.

Ich gebe nun im folgenden Paragraphen eine Beschreibung der bei den Untersuchungen adoptirten Beobachtungsmethoden.

II.

Der Apparat, dessen ich mich bediente, um die Transpirationsgeschwindigkeiten zu bestimmen, war im Wesentlichen derselbe, wie der von Graham und Poiseulle angewendete. Nur brachte ich den Druck auf die Flüssigkeit nicht durch eine künstliche Atmosphäre, sondern mittelst einer Quecksilbersäule hervor. Ich glaubte nämlich, dass die zu untersuchenden Flüssigkeiten, wenn sie unter starkem Drucke mit der Luft in Berührung wären, dieselbe in höherem Masse absorbiren und dadurch ihre Transpirationsgeschwindigkeit ändern würden.

In Bezug hierauf stellte ich später einige Versuche an, auf die ich weiter unten zurückkommen werde. Die Anordnung des Apparats ist aus der Tafel Figur 1 ersichtlich. A ist das an der Eisenstange B auf und nieder verschiebbare Gefäss mit Quecksilber; durch den Schlauch S, in den eine mit Hahn versehene Glasröhre eingeschaltet ist, steht es mit dem, die zu untersuchende Flüssigkeit enthaltenden Gefäss D in Verbindung. D ist auf die Glasröhre G aufgeschliffen und wird mit seiner Vorlage in dem grossen Cylinder F von einem Wasserbade umgeben, dessen Temperatur durch das Thermometer T bestimmt wird.

Figur 2 stellt D in natürlicher Grösse dar; an den Marken m, m' wird Beginn und Ende der Operation abgelesen. Die Capillarröhre cc taucht bis auf den Boden der Vorlage E, um die Flüssigkeit von dort wieder zurücksaugen zu können. Ich habe mich zu meinen Versuchen zweier solcher Apparate bedient, da der erste nach kurzem Gebrauche zersprang. Die Dimensionen des zweiten, mit dem weitaus die Mehrzahl der Versuche angestellt wurde, waren folgende:

Capacität der Kugel von Marke zu Marke	8,55 cc.m.
Senkrechte Entfernung der Marken . . .	56 m.m.
Länge der Capillarröhre cc	152 m.m.
Weite „ „ „ cc	0,2 m.m.

Der Querschnitt der Capillarröhre war kreisförmig.

Die Ausführung der Versuche geschah so, dass man zuerst E mit der zu untersuchenden Flüssigkeit füllte, dann D und E auf

die Glasröhre F aufsetzte und durch Heben des Gefässes A, D gänzlich mit Quecksilber anfüllte; hierauf wurde die Flüssigkeit eingesaugt bis unter die Marke m. Der Druck, unter dem man nun die Flüssigkeit ausfliessen liess, wurde gemessen durch die Höhe des Quecksilberspiegels in A über der untern Marke m, sie war in meinen Versuchen stets 500 m.m.

Die Zeit, welche verstrich, bis die Quecksilberkuppe von m bis m' gestiegen war, wurde durch ein Sekundenpendel gemessen.

Die Differenz der Zeitbestimmung für einen Versuch war höchstens 1 oder 2 Sekunden. Da diese Differenz nicht grösser ist bei langsam durchgehenden Flüssigkeiten als bei schnell transpirirenden, so rührt sie offenbar davon her, dass nicht jedesmal genau beim Antritt des Quecksilbers an die Marke ein Schlag des Sekundenpendels erfolgt. Uebrigens wurden für jede Temperatur mindestens zwei Bestimmungen gemacht, um eine Controlle zu haben, ob keine Störung während des Versuches etwa durch ein in die Capillarröhre gerathenes Partikelchen eingetreten war.

Da nun während des Ausfliessens der Quecksilberspiegel in A sinkt (um 3 m.m.) und in D steigt (um 56 m.m.), so bleibt der Druck während des Versuches nicht constant, und es wäre möglich, dass dadurch die Vergleichung der Ausflussgeschwindigkeiten verschiedener Flüssigkeiten alterirt würde. Durch eine einfache mathematische Betrachtung, sowie einige zu diesem Zweck angestellte Experimente zeigt sich das Ungegründete dieser Befürchtung.

Die im Zeitelement dt ausfliessende Flüssigkeitsmenge ist $v = c \cdot D \cdot dt$. (1) Um hieraus die in der Zeit t ausfliessende Menge v zu erhalten, muss D in seiner Abhängigkeit von t bekannt sein. Man darf die Abnahme des Druckes der Zeit proportional setzen. Ist deshalb der Anfangsdruck D_1 , a eine Constante, so ist

$$D = D_1 - a t.$$

Der Enddruck ist D_2 , die Endzeit t_1 , daraus folgt zur Bestimmung von a

$$D_2 = D_1 - a \cdot t_1 \text{ somit}$$

$$a = \frac{D_1 - D_2}{t}$$

Setzen wir den hierdurch bestimmten Werth von D in Gleichung (1), so wird

$$d v = c \left(D_1 - \frac{D_1 - D_2}{t_1} \cdot t \right) dt$$

$$\text{also } v = c \int_0^{t_1} \left(D_1 - \left(\frac{D_1 - D_2}{t} \right) \cdot t \right) dt$$

$$v = c \cdot \{ D_1 \cdot t_1 - \frac{1}{2} (D_1 - D_2) t_1 \}$$

$$v = c \cdot \frac{1}{2} (D_1 + D_2) \cdot t_1$$

Hieraus folgt, dass bei derselben Flüssigkeit aber verschiedenem Druck $\frac{1}{2} (D_1 + D_2) t, = \text{const.}$ ist. Lässt man dagegen bei gleichem Druck gleiche Volumina verschiedener Flüssigkeiten ausfliessen, deren Constanten c_1 und c_2 seien, so erhält man:

$$c_1 \cdot t_1 = c_2 \cdot t_2 \text{ oder}$$

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{t_2}{t_1} \text{ d. h. die Constanten verhalten sich umgekehrt wie die Ausflusszeiten und sind unabhängig vom Druck.}$$

Diese mathematische Betrachtung erhält ihre experimentale Bestätigung durch einige mitzutheilende Bestimmungen, in denen man gleiche Vol. derselben Flüssigkeit unter ungleichem Druck ausfliessen liess.

Tabelle I.

Druck.	Wasser.	$\frac{1}{2} (D_1 + D_2) t_1$	Alkohol.	$\frac{1}{2} (D_1 + D_2) t_1$
600 m.m.	142"	810.11	177"	1009.8
500 „	173	813.9	217	1020.9
400 „	216	800.3	270	1000.4
	Mittel:	808.1	Mittel:	1010.3

Die Abweichung vom Mittel fällt innerhalb der Beobachtungsfehler.

Da ferner die Capillarröhre anfangs nur wenig, später tiefer in die Flüssigkeit in E taucht, so war zu ermitteln, ob dies eine Veränderung in der Ausflusszeit bedingt. Specielle Beobachtung einmal bei freiem Ausfliessen, dann beim Eintauchen liess indess keinen Unterschied wahrnehmen.

Ebensowenig konnte, wie schon oben bemerkt, ein Unterschied zwischen der Ausflusszeit lufthaltiger und luftfreier Flüssigkeiten wahrgenommen werden. Es wurde z. B. Wasser, welches $\frac{3}{4}$ Stunden lang in lebhaftem Kochen erhalten war, verglichen mit Wasser, welches mit Luft geschüttelt war. Dies ergab

Ausgekochtes Wasser b. $14,6^{\circ}$ — $162''$

„ „ b. $15,0^{\circ}$ — $161''$

Mit Luft geschüttelt b. $15,0^{\circ}$ — $161''$

Oder:

Ausgekochtes Wasser b. 10° — $186''$

Mit Luft geschüttelt b. 10° — $185''$

Ebensowenig zeigte Alkohol bestimmte Unterschiede. Man kann hiergegen einwenden, dass es bei der Ausführung der Versuche unmöglich sei, mit Bestimmtheit eine vollkommene Luftfreiheit zu behaupten; es ist aber jedenfalls gezeigt, dass ein Mehr oder Minder von absorbirter Luft keinen wahrnehmbaren Einfluss ausübt: ein Umstand, der z. B. bei den in der Reihe höher stehenden Alkoholen von Bedeutung ist, welche sehr viel Luft absorbiren, und diese bei dem wechselnden Druck successive abgeben.

Wenn also in dieser Hinsicht gegen die Methode, den Druck durch comprimirte Luft ausüben zu lassen, durchaus kein Einwurf zu erheben ist — so glaube ich doch, dass sie bei der Untersuchung sehr flüchtiger Substanzen (die schon bei gewöhnlichen Temperaturen sehr grosse Dampfspannungen haben), wie z. B. Aldehyd, Aceton, Aether bedeutende Inconvenienzen herbeiführt. Bei dem Einsaugen mittelst der Luftpumpe müssen diese nämlich schon in beträchtlichem Maasse verdampfen. Ein Umstand, der den Aldehyd z. B. beinahe unter den Händen verschwinden lässt.

Eine Barometerablesung, wie sie bei Anwendung künstlicher Atmosphären nothwendig wird, vermeidet man durch Quecksilberdruck ebenfalls.

Ich gebe nun in Folgendem die Zahlen, welche ich für die Transpirationszeiten der verschiedenen Flüssigkeiten erhalten habe. Wo nicht der niedrigere Siedepunkt dies verbot, sind alle zwischen den Temperaturen 10° und 50° untersucht worden. Aus den direkten Bestimmungen wurden die zwischenliegenden Werthe durch graphische Interpolation ermittelt, zu welchem Zwecke die

Beobachtungen auf einem Netze wie die beigegebenen, aber im zehnfachen Massstabe eingetragen wurden. Es ist jedesmal die Zeit nicht in den beobachteten Sekunden angegeben, sondern stets so reducirt, dass die Ausflusszeit des Wassers bei $0^0 = 100$ gesetzt wurde. In Wahrheit betrug diese bei dem Apparat I $250''$, bei dem Apparat II $278''$. Das Thermometer, womit die Temperaturen bestimmt wurden, war von Herrn Geissler in Bonn verfertigt und in $0,2^0$ getheilt, so dass $0,1$ bis $0,05^0$ abgelesen werden konnten. Die Temperatur wurde zu Anfang und zu Ende des Versuches bestimmt und das Mittel als die wahre Temperatur betrachtet. Die Differenz während eines Versuches überstieg nie $0,6^0$.

Direkt aus den Versuchen leitet man nur die Zeiten für gleiche Volume ab, es erscheint aber angemessen, bei einer Erörterung der Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Transpiration äquivalente Mengen, oder Volume zu vergleichen, in denen eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten ist. Dies erreicht man leicht dadurch, dass man die beobachtete Zeit mit dem Molekulargewicht multiplicirt und dem specifischen Gewicht dividirt; oder mit andern Worten, indem man die Zeiten mit dem specifischen Volum multiplicirt. Dies ist für jede Temperatur verschieden und es hätte somit eigentlich jede Angabe mit einem andern Coefficienten multiplicirt werden müssen. Nun waren zwar die specifischen Gewichte der angewandten Präparate genau bekannt, und zwar immer für 20^0 bezogen auf Wasser von 20^0 , nicht aber die Ausdehnungscoefficienten. Da nun aber der hierbei begangene Fehler sehr gering ist (er rührt nur von der Differenz des Ausdehnungscoefficienten des Wassers und der betreffenden Substanz her), so habe ich stets nur mit diesem mittleren Volum bei 20^0 multiplicirt. Wie wenig dies auf die Zahlen influirt, zeigt nachstehende Tabelle, wo Spalte I die durch das genaue, Spalte II die durch das mittlere specifische Volum erhaltenen Zeiten gibt.

1) Die Zahlen für die specifischen Gewichte bei verschiedener Temperatur sind nach Angaben von H. Kopp über Ausdehnung von Wasser und Alkohol berechnet.

Tabelle II.

Temp.	I.	II.	Temp.	I.	II.
10 °	278.6	280.2	40 °	160.5	158.6
20	226.9	226.9	50	131.3	127.9
30	191.0	189.3			

III.

Specieller Theil.

Wasser.

Die Versuche über die Transspiration des lufthaltigen und luftfreien Wassers sind bereits oben erwähnt worden. Ich gebe hier eine Zusammenstellung der von mir erhaltenen Werthe mit denen von Poiseulle und Graham erhaltenen. Die Werthe von Poiseulle sind aus der von ihm angegebenen Formel für das in gleicher Zeit ausfliessende Volum berechnet. Diese ist:

$$V = 183.6724 (1 + 0,0336793 t + 0,0002209936 t^2)$$

$$\frac{D_4 \cdot H}{L}$$

Daraus folgt die Zeit, wenn man sie für $t = 0, = 100$ setzt

$$Z = \frac{100}{1 + 0,0336793 t + 0,0002209936 t^2}$$

Wie Tabelle III zeigt, stimmen die Zahlen der verschiedenen Beobachter befriedigend überein.

Tabelle III.

Temp.	Pois.	Graham.		Reilst.	Mittel.
		I.	II.		
0°	100	100	100	100	100
5	85.2	84.4	84.8	85.3	84.9
10	73.5	73.6	72.9	73.5	73.4
15	64.3	63.5	63.7	63.0	63.8
20	56.7	56.0	56.0	55.5	56.0
25	—	49.5	50.5	48.7	49.5
30	45.2	44.7	45.0	45.0	45.0
35	—	40.2	41.1	40.0	40.4
40	37.0	36.8	37.0	37.2	37.0
45	—	33.9	33.9	34.5	34.1
50	30.8	31.1	31.0	31.2	31.0

Methylalkohol. C H₄ O.

Das Präparat war nach Wöhlers Vorschrift¹⁾ durch Destillation von Oxalsäure Methyläther mit Kalilauge dargestellt²⁾. Der Siedepunkt betrug 66,0° bei 753,2 m.m. Druck. Das specifische Gewicht bei 20° war 0,8035, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Der Methylalkohol gehört zu den am schnellsten transspirirenden Flüssigkeiten; die ihm zugehörnde Curve (vergl. Tafel I) ist eine grade Linie, welche wenig von der Horizontalen abweicht. Für gleiche Volume wurden folgende Zahlen ermittelt (die Transpirationszeit eines Volumen Wasser hier wie überall bei 0° = 100 gesetzt):

11.5° — 38.4''	30.2° — 31.7''
21.7 — 34.74	30.7 — 31.3
25.0 — 33.5	36.0 — 29.5
25.5 — 33.5	42.5 — 26.9

¹⁾ Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 81. 376.

²⁾ Ich gebe nur kurz die Darstellung der Präparate. Wer sich für die analytischen Belege der Reinheit interessirt, findet sie bei Landolt, Pogg. Annal. Bd. 117 u. 119.

Hieraus folgt durch graphische Interpolation

Tabelle IV.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molecul.
10°	39.0"	86.0"
15	37.0	81.8
20	35.2	77.9
25	33.5	73.5
30	31.7	69.5
35	29.6	65.4
40	27.8	61.3
45	25.9	57.2
50	23.8	53.1
1 Mol. Wasser bei 0° = 100"		
1 Vol. Wasser bei 0° = 100"		

Graham hat für die Ausflusszeit bei 20° genau dieselbe Zahl 35.2 gefunden.

Aethylalkohol.

Für den Aethylalkohol wurde eine grosse Reihe von Bestimmungen und mit verschiedenen Präparaten ausgeführt. Ich will hier nur eine mit dem muthmasslich reinsten Präparate anführen, die aber allerdings bedeutende Abweichungen von Graham'schen Beobachtungen zeigt. Der Siedepunkt lag bei 78,5°, das specifische Gewicht bei 20° = 0,8011.

Direkt wurden erhalten:

11.0° — 87.8"	32.5° — 56.4"	42.0° — 47.1"
16.3 — 76.7	33.2 — 56.4	44.1 — 45.5
22.5 — 65.8	35.0 — 54.0	46.2 — 43.4
23.0 — 65.5	36.9 — 52.2	48.0 — 42.5
26.2 — 62.0	38.0 — 51.2	
29.1 — 59.5	40.0 — 49.3	

Hieraus folgt:

Tabelle V.

Temp.	Graham.		Rellstab.	
	I. 1 Vol.	II. 1 Vol.	1 Vol.	1 Molec.
10°	83.3	82.3	86.2	276.9
15	74.3	74.5	77.4	247.6
20	66.9	67.0	68.8	220.2
25	61.9	61.5	63.0	201.5
30	55.7	56.2	58.8	188.0
35	51.0	51.8	54.0	172.5
40	48.5	47.4	49.3	157.5
45	42.9	43.4	44.4	142.0
50	39.5	39.6	40.7	130.1

Propylalkohol.

Gährungspropylalkohol stand mir nicht zu Gebote. Die Versuche wurden deshalb mit Pseudopropylalkohol angestellt. Jodpropyl, welches in der Fabrik von Henner in Wyl theils nach Erlenmeyers Vorschrift durch Destillation von Glycerin mit Jodwasserstoff, theils nach Simpson durch Einleiten von Jodwasserstoff in Allyliodür dargestellt war, liess man mit Aether auf Silberoxalat bei gewöhnlicher Temperatur einwirken. Der Oxalsäure-Propyläther wurde dann durch Destillation mit Kalihydrat zer-
setzt. Das Präparat war zwischen 87°—95° übergegangen, das specifische Gewicht bei 20° war 0,8042.

Es wurden folgende Werthe erhalten:

12.4°	—	107.5''	33.4°	—	71.1''
17.2	—	98.9	34.0	—	70.3
23.95	—	87.3	43.5	—	58.7
24.25	—	87.0	44.9	—	56.9

Daraus ergibt sich durch Interpolation Tabelle VI a. f. S.

Tabelle VI.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	111.8"	464.0"
15	103.3	428.5
20	94.0	390.1
25	85.6	355.0
30	76.8	318.5
35	68.7	285.2
40	62.6	259.8
45	56.4	234.0
50	50.6	210.0

Butylalkohol.

Auch dieser Alkohol war aus seiner Jodverbindung dargestellt. Siedepunkt ungefähr bei 110°. Specifisches Gewicht bei 20° = 0.8074. Bei dieser Substanz nimmt die Transspirationszeit schon gewaltig zu, obwohl dem Präparate eine dickflüssige Consistenz, wie der fetten Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt nicht anzusehen ist: überhaupt erfährt die vulgäre Bezeichnung leicht beweglich, schwer beweglich, mannichfache Correktionen durch Transspirationsbestimmungen.

Die gefundenen Zeiten sind:

14.5° — 192.3"

18.2 — 176.4

18.3 — 176.4

27.6 — 134.7

37.8 — 101.9

39.35 — 95.3

40.35 — 93.8

46.0 — 84.4

Daraus folgt Tabelle VII, a. f. S.

Tabelle VII.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	213.1"	1088"
15	189.7	968
20	166.8	851
25	144.3	736
30	125.0	638
35	109.8	560
40	94.1	480
45	86.0	439
50	78.0	398

Propyl- und Butylalkohol sind von Graham nicht untersucht worden.

Amylalkohol.

Dies ist der letzte der von mir untersuchten Alkohole. Er war durch Destillation eines käuflichen Präparates gereinigt. Siedepunkt 130.8° bei 763.5 m.m. Druck. Specifisches Gewicht bei 20° 0.8135.

Es wurde beobachtet:

15.0°	—	271.2"
17.5	—	256.8
29.1	—	195.6
36.0	—	155.4
37.45	—	147.2
39.25	—	137.0
44.9	—	117.0
47.0	—	111.3

Hieraus ist folgende Tabelle berechnet:

Tabelle VIII.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	—	—
15	271.2''	1630''
20	243.8	1465
25	215.6	1296
30	188.2	1131
35	160.8	966
40	133.7	802
45	116.8	700
50	103.5	622

Die fetten Säuren.

Ameisensäure.

Schon Graham hat hervorgehoben, dass die Ameisensäure ein von den übrigen ihr homologen Säuren sehr abweichendes Verhalten zeige — namentlich was ihre Mischungen mit Wasser betrifft. Ich muss diesem Ausspruch hinzufügen, dass auch die wasserfreie Säure keineswegs diejenige Transspirationsgeschwindigkeit zeigt, die man aus ihrer einfachen Zusammensetzung, sowie aus dem Verhalten der in der Reihe höher stehenden Säuren annehmen könnte. Allein auch die nächst höher stehende Säure, die Essigsäure, zeigt eine solche Anomalie, so dass man für die beiden ersten Glieder der Fettsäurereihe hier eine solche Ausnahme wahrnimmt, wie sie in Bezug auf die Siedepunkte bereits für die vier ersten Glieder der Reihe des Aethylenalkohols, bei der die Siedepunkte fallen, anstatt zu steigen, festgestellt ist. Besonders auffallend wird die langsame Transspiration der Ameisensäure bei Vergleichung gleicher Volume.

Das benutzte Präparat war durch Zersetzung von ameisen-saurem Blei durch Schwefelwasserstoff dargestellt. Siedepunkt 99.2°—99.3° bei 746.5 m.m. Barometerstand bei 16°. Specifisches Gewicht bei 20° = 1.2211.

Man erhielt die Zeiten:

10.0°	—	122.5"	24.8°	—	89.8"
14.7	—	110.6	30.1	—	81.7
15.8	—	107.7	38.1	—	71.9
15.9	—	107.7	46.0	—	61.0
16.6	—	107.5			

Daraus folgt:

Tabelle IX.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	122.5"	261.0"
15	109.7	230.3
20	99.2	208.1
25	89.7	188.2
30	81.7	171.1
35	74.9	157.5
40	68.2	143.2
45	62.0	130.0
50	57.0	119.5

Graham findet für die Ameisensäure bei 20° 92.7", also erheblich schneller.

Essigsäure.

Das Präparat war nach dem Verfahren von Melsens durch Erhitzen des übersauren essigsauren Natrons dargestellt. Siedepunkt 118.5—119.0° bei 753.3 m.m. und 14°. Specifisches Gewicht bei 20° = 1.0514.

Die Ausflusszeit wurde wie folgt beobachtet:

11.8°	—	81.0"	24.2°	—	66.5"
19.8	—	71.9	30.5	—	61.0
20.85	—	70.6	39.0	—	54.4
22.1	—	68.7	44.9	—	50.0
23.1	—	67.5			

Tabelle X.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	84.4"	268"
15	77.2	245
20	71.7	226
25	65.5	208
30	61.4	195
35	57.3	182
40	53.6	170
45	49.8	158
50	46.3	147

Graham hat für die Ausflusszeit der Essigsäure bei 20° genau denselben Werth 71.7 gefunden.

Propionsäure.

Die Säure war aus Cyanaethyl¹⁾ dargestellt, welches man durch Kochen mit Kalilauge zersetzt hatte. Das propionsaure Kali wurde durch Schwefelsäure zersetzt. Der Siedepunkt lag bei 140°—140.5° bei 758.1 m.m. Druck. Das specifische Gewicht bei 20° betrug 0.9963.

Ich erhielt folgende Zeiten:

13.5° — 66.7"

19.9 — 60.5

22.5 — 58.0

29.2 — 52.2

32.9 — 49.5

35.4 — 48.0

39.0 — 45.9

40.8 — 44.8

41.8 — 44.3

43.15 — 43.9

¹⁾ Nach d. neuest. Unters. v. A. W. Hofmann wohl als Propionitril zu bezeichnen.

Daraus ergibt sich für Propionsäure:

Tabelle XI.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	70.3''	290''
15	65.2	269
20	60.3	249
25	55.7	230
30	51.5	212.5
35	48.2	199
40	45.3	187
45	43.1	178
50	40.9	169

Wie man sieht, sind die Zahlen für die Volume kleiner, für die Moleküle wenig grösser als bei der Essigsäure. Es konnte auffallen, dass bei der letzteren Ausflusszeiten für Temperaturen unterhalb des Erstarrungspunktes (17°) angegeben sind. Die Säure blieb aber selbst längere Zeit auf 0° erkältet noch flüssig, wie auch schon Andere beobachtet haben. Vielleicht steht diese molekulare Trägheit auch mit ihrer langsamen Transspiration in Verbindung.

Buttersäure.

Die Buttersäure gehört schon zu den Körpern, denen man ihre Dickflüssigkeit anzusehen vermag.

Das Präparat war nach dem Verfahren von Bensch¹⁾ dargestellt worden. Der Siedepunkt lag bei 163° bei 767.3 m.m. und 15°.

Specifisches Gewicht bei 20° = 0.9610.

Es wurden die folgenden Zeiten beobachtet:

¹⁾ Bensch, Ann. Chem. Pharm. 61. 177.

14.9°	—	102.0"	40.9°	—	65.4"
18.8	—	94.2	45.1	—	61.6
23.6	—	84.8	46.5	—	60.5
25.6	—	82.6	48.35	—	59.0
25.9	—	82.4	50.4	—	57.4
30.0	—	77.4	53.1	—	55.0
39.9	—	66.3			

Tabelle XII.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	110.2"	562"
15	101.3	516.5
20	92.4	471
25	83.5	426
30	77.4	395
35	71.5	365
40	66.2	338
45	61.7	315
50	57.6	294

Ueber die Ausflusszeit der Buttersäure weicht Grahams Angabe von der meinigen erheblich ab, er setzt sie bei 20° zu 87.6".

Valeriansäure.

Das Präparat war durch Destillation von Amylalkohol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhalten worden. Siedepunkt 175—175.6° bei 768 m.m. und 14°. Specifisches Gewicht bei 20° = 0.9313.

Es wurde beobachtet:

15.0°	—	138.1"	34.65°	—	94.8"
22.5	—	118.3	42.8	—	82.8
27.25	—	108.8	44.5	—	79.1
27.7	—	108.6	46.35	—	76.9
33.8	—	96.5			

Tabelle XIII.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	152.4"	929"
15°	138.1	842
20°	124.1	757
25°	113.7	693
30°	103.3	630
35°	94.6	577
40°	86.8	529
45°	78.9	481
50°	71.5	436

Graham fand für sein Präparat bei 20° die Zeit zu 120.7.

Capronsäure.

Die Capronsäure ist ihrem Aussehen nach bedeutend dickflüssiger als der Amylalkohol, dennoch wird ihre Ausflusszeit geringer gefunden. Die die letztere darstellende Curve (Tafel I) ist sehr stark gegen die Abscissenaxe geneigt und der bei den Anfangsgliedern wahrzunehmende Parallelismus verschwindet mit jedem höheren Gliede mehr und mehr.

Cyanamyl (Capronitril?), welches durch Destillation von Cyankalium mit amylaetherschwefelsaurem Kali erhalten war, wurde durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung in capronsaures Kali umgewandelt und dies durch Schwefelsäure zersetzt. Siedepunkt 198.4—199.4 bei 761.1 m.m. Specifisches Gewicht bei 20° = 0.9252.

Man erhielt als Zeiten:

14.8° — 202.5"	35.7° — 126.1"
23.8 — 162.8	45.0 — 107.2
24.15 — 161.1	47.5 — 102.5
34.2 — 129.8	

Daraus leitet sich Tabelle XIV. ab.

Tabelle XIV.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	222.2''	1543''
15	200.4	1392
20	179.1	1244
25	158.0	1097
30	139.7	970
35	127.9	886
40	117.1	813
45	107.2	745
50	97.8	679

Die Aether.

Es musste interessant erscheinen, zu constatiren, ob die Regelmässigkeiten in der Aenderung der Transspiration, welche man etwa bei den eben betrachteten Alkoholen und Säuren wahrgenommen hatte, sich auch in Verbindungen derselben wiederholen. Hierzu schienen vorzugsweise die zusammengesetzten Aether geeignet zu sein, da man an ihnen gleichzeitig die Fortschreitungen beobachten kann, wenn sich die Alkoholradikale um C H_2 in ihrer Zusammensetzung ändern, oder wenn eine solche Aenderung im Säureradical vor sich geht. Ausserdem sind diese Aether theilweise untereinander metamer und entsprechen schliesslich in ihrer Zusammensetzung immer einer der schon betrachteten fetten Säuren.

Dargestellt wurden die Aether sämmtlich durch Zersetzung des Natron oder Bleisalzes der Säure mit dem betreffenden Alkohol unter Einwirkung von Schwefelsäure.

Aethylaether.

Siedepunkt $34,45^\circ$ bei 745 m.m. Specifisches Gewicht bei $20^\circ = 0,7166$. Der Aether ist bei Vergleichung der Volume die schnellste Flüssigkeit, bei Vergleichung der Moleküle steht er dem Wasser, dem Aldehyd und Aceton nach. Ueber seine Transspira-tionscurve siehe Tafel III.

Ich erhielt:

10.1 °	—	19.3''	23.5 °	—	19.0''
14.5	—	19.1	27.3	—	18.9
17.0	—	19.1	27.7	—	18.9
23.0	—	19.1	28.0	—	18.9

Daraus ergibt sich zwischen 10 und 30°

Tabelle XV.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10 °	19.3''	116.3''
15	19.2	114.4
20	19.1	112.4
25	19.0	110.5
30	18.9	108.5

Essigsäure Methylaether.

Siedepunkt 56—57° bei 761,8 m.m. Specifisches Gewicht bei 20° = 0.9053.

Folgende Zahlen wurden durch direkte Beobachtung erhalten:

13.7 °	—	25.3''
19.0	—	24.1
22.0	—	23.2
25.1	—	22.6
32.5	—	20.7
40.1	—	18.8

Hieraus ist die nachstehende Tabelle berechnet worden.

Tabelle XVI.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	26.3"	119.5"
15	25.0	113.8
20	23.8	108.2
25	22.6	102.6
30	21.4	96.9
35	20.1	91.3
40	18.9	85.6
45	17.6	80.0
50	16.4	74.4

Auch Graham hat einige zusammengesetzte Aether untersucht, aber nur von der Aethylreihe.

Die Curven der Aether sind sämmtlich auf Taf. II verzeichnet.

Buttersäure Methylaether.

Siedepunkt 98.4—100.4 bei 760.9 m.m. Specifisches Gewicht bei 20° = 0.8964. Wie der vorhergehende Aether bildet er eine gerade Linie, die aber schon mehr gegen die Abscissenaxe geneigt ist.

Es wurden nachstehende Zeiten erhalten:

10.5°	—	35.3"
17.0	—	32.7
20.5	—	31.8
26.2	—	30.1
34.9	—	26.8
42.5	—	22.6

Hieraus ergibt die Interpolation:

Tabelle XVII.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	35.5"	224.5"
15	33.8	213.6
20	32.0	202.7
25	30.3	191.7
30	28.6	180.8
35	26.8	169.9
40	25.1	158.9
45	23.4	148.0
50	21.7	137.1

Valeriansäure Methylaether.

Siedepunkt 113.4—115.4 bei 768 m.m. Specifisches Gewicht bei 20° = 0,8801. Die Transpirationscurve auch dieses Aethers ist eine gerade Linie. Die direct beobachteten Ausflusszeiten sind folgende:

13.4°	—	39.6"	30.2°	—	33.7"
22.8	—	36.0	34.5	—	32.1
23.2	—	35.9	41.0	—	29.9
29.6	—	33.7	46.1	—	28.1

Hieraus ergibt sich Tabelle XVIII.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	40.8"	299.0"
15	39.0	286.1
20	37.3	273.1
25	35.5	260.3
30	33.7	247.4
35	32.0	234.4
40	30.2	221.6
45	28.5	208.7
50	26.7	195.8

Ameisensäure Aethylaether.

Siedepunkt 55° bei 761.8 m.m. Druck. Specifisches Gewicht bei $20^{\circ} = 0.9078$. Das Präparat zeigt also genau denselben Siedepunkt wie der metamere Essigsäure Methyläther, aber ein etwas grösseres specifisches Gewicht. Die Transspirationcurven sind einander parallel, und so nahe aneinander dass die Differenz sehr wohl einer geringen Verunreinigung des Präparates zugeschrieben werden kann.

Ich beobachtete die Zeiten:

13.1 $^{\circ}$ —	27.0''	30.8 $^{\circ}$ —	22.5''
20.0 —	25.3	39.8 —	20.3
29.0 —	23.0	44.0 —	19.3
30.0 —	22.7	47.5 —	18.4

Daraus berechnet sich

Tabelle XIX.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10 $^{\circ}$	27.8''	125.6''
15	26.5	119.9
20	25.3	114.3
25	24.0	108.6
30	22.7	102.9
35	21.5	97.5
40	20.3	91.8
45	19.0	86.1
50	17.7	80.5

Graham gibt als Ausflusszeit für diesen Aether bei 20° 28.4'' an, der obige von mir gefundene Werth ist 25.3. Grahams Präparat siedete um 0.5° höher als das meinige.

Essigsäure Aethylaether.

Siedepunkt 76.9—77.4 bei 764.2 m.m. Specifisches Gewicht bei $20^{\circ} = 0.9015$. Ich erhielt von diesem Präparat folgende Zeiten:

10.1 ° —	29.7''	30.2 ° —	24.9''
17.0 —	27.9	33.1 —	24.3
17.2 —	27.9	42.0 —	22.1
29.7 —	25.0	46.1 —	21.3

Daraus folgt durch Interpolation :

Tabelle XX.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10 °	29.9''	161.2''
15	28.5	155.0
20	27.8	148.1
25	26.2	142.3
30	25.0	135.9
35	23.8	129.5
40	22.6	123.1
45	21.5	116.8
50	20.3	110.4

Gegenüber meiner Zahl 27.3 hat Graham die Ausflusszeit bei 20° zu 30.7 beobachtet. Sein Präparat hatte den Siedepunkt 74°.

Buttersäure Aethylaether.

Das angewendete Präparat zeigte den Siedepunkt 114.1 bei 752.0 m.m. Specifisches Gewicht bei 20° = 0.8906. Dieser Aether bietet viele Metamerien dar, da er mit dem schon betrachteten Valeriansäure Methyläther, mit dem weiter unten zu besprechenden Ameisensäure Amyläther so wie mit der Capronsäure gleiche Zusammensetzung hat. Ich erhielt

12.2 ° —	37.3''	36.3 ° —	29.7''
26.0 —	32.4	42.5 —	26.5
35.5 —	29.2	44.3 —	25.8

Daraus berechnet sich

Tabelle XXI.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	38.2"	276.4"
15	36.4	263.3
20	34.6	250.3
25	32.8	237.2
30	31.0	224.2
35	29.2	211.2
40	27.4	198.1
45	25.6	185.1
50	23.8	172.1

Graham bestimmte an einem Präparat welches bei 114° siedete die Ausflusszeit zu 41.7" also beträchtlich höher als ich (34.6"). Falls diese Bestimmung die richtige wäre würde die Curve des metameren Valeriansäure Methyläthers mit diesem Aether zusammenfallen. Es scheint dies für die grössere Richtigkeit der Graham'schen Bestimmung zu sprechen, doch werden wir später sehen, dass die Curve des ebenfalls gleich zusammengesetzten Ameisensäure Amyläthers bestimmt eine andere ist, so dass man wohl nicht berechtigt ist, diese Coincidenz als eine nothwendige zu betrachten.

Valeriansäure Aethyläther.

Siedepunkt 131.9 — 133.4° bei 760 m.m. Specifisches Gewicht bei 20° = 0.8676.

Direkte Beobachtung ergab :

16.2° — 45.0"	42.9° — 32.2"
23.0 — 41.7	43.25 — 32.0
31.6 — 37.6	47.2 — 30.6
40.8 — 33.2	

Die hieraus sich berechnende Curve weicht schon wenn auch unbedeutend von der geraden Linie ab.

Tabelle XXII.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	48.0"	400.2"
15	45.6	380.1
20	43.2	360.0
25	40.8	339.9
30	38.4	319.8
35	36.0	299.9
40	33.6	280.0
45	31.2	264.4
50	29.9	248.8

Graham hat 45.5" bei 20°.

Ameisensäure Amyläther.

Siedepunkt des Präparates 122.4—123.4° bei 753.0 m.m. Barometerstand. Specifisches Gewicht bei 20° = 0.8768. Zwei Metamere dieser Substanz sind schon oben besprochen worden; seine Ausflusszeit ist so erheblich länger als die der beiden entsprechenden Aether, dass sie bestimmt nicht als durch geringe Verunreinigung hervorgebracht angesehen werden darf. Die direct erhaltenen Zahlen waren folgende:

12.5° —	50.1"	30.8° —	40.3"
17.1 —	47.2	39.5 —	35.7
21.8 —	45.2	42.5 —	34.3
29.9 —	40.7	43.5 —	33.9

woraus sich Tabelle XXIII ableitet:

Tabelle XXIII.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	51.4''	378.2''
15	48.8	358.5
20	46.1	338.8
25	43.4	319.1
30	40.7	299.4
35	38.0	279.7
40	35.4	260.0
45	33.2	244.4
50	31.1	228.8

Essigsäure Amyläther.

Der Siedepunkt war 133.1—134.1 bei 756.2 m.m. Specifisches Gewicht bei 20° = 0.8574. Er besass also denselben Siedepunkt wie der Valeriansäure Aethyläther. J. A. Wanklyn¹⁾ hat bestritten, dass die isomeren Aether der fetten Säuren denselben Siedepunkt besitzen — wie H. Kopp aus seinen Untersuchungen folgert. Nach Wanklyn soll der Valeriansäure Aethyläther bei 133°, der Essigsäure Amyläther bei 140° sieden. Es zeigt sich dass diese Behauptung nicht zutrifft indem das in Rede stehende Präparat den von Kopp angegebenen Siedepunkt zeigt.

Die Ausflusszeit hat hier schon sehr zugenommen, wie folgende Zahlen beweisen:

14.2° — 83.9''	42.25° — 50.7''
24.7 — 69.1	43.3 — 49.8
34.1 — 58.2	46.0 — 47.6
34.9 — 57.5	47.7 — 46.2

Hieraus folgt durch Interpolation

¹⁾ Note on the boiling point of isomeric ethers of the formule $C_n H_{2n} O_2$. J. of chem. Soc. (2) III 30. Chem. Centralbl. 1865 p. 448.

Tabelle XXIV.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	89.4"	751"
15	81.9	688
20	74.4	625
25	68.7	576
30	63.0	528
35	57.3	480
40	52.9	443
45	48.5	407
50	44.1	371

Valeriansäure Amylätber.

Siedepunkt 184.3—189.5° bei 766 m.m. Specifisches Gewicht bei 20° = 0.8581. Die Beobachtungsreihe war die folgende:

13.2°	—	87.8"	39.3°	—	56.8"
20.0	—	77.9	40.4	—	55.8
28.1	—	67.8	46.7	—	50.3
28.7	—	67.1	48.2	—	49.5

Hieraus ergibt sich

Tabelle XXV.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	94.1"	1045"
15	85.1	946
20	77.9	866
25	71.3	792
30	65.4	727
35	60.4	671
40	55.9	621
45	51.3	570
50	48.4	538

Die Transspirationscurve dieser Flüssigkeit zeigt schon die starke Neigung gegen die Abscissenaxe im Anfang der Bahn, welche schon bei den höheren Alkoholen und Säuren beobachtet wurde und die wahrscheinlich darauf hindeutet, dass sich der Körper bei jenen Temperaturen schon dem festen Aggregatzustande nähert und zwar in einem Uebergange durch eine mehr oder weniger teigige Beschaffenheit.

Aether von aromatischen Verbindungen.

An diese Aether schliessen sich noch einige Beobachtungen über solche zusammengesetzte Aether welche zwar nicht zu der eben betrachteten Reihe gehören aber anderweitig doch Interesse darboten. Es sind dieses der Methyl- und Aethyläther der Benzoesäure, und die Methylsalicylsäure oder das Gaultheriaöl. Diese Körper erlauben einmal eine Vergleichung mit andern theils schon betrachteten von denen sie sich um 1 At. O oder um die Gruppe $C H_2 O$ unterscheiden, dann aber war es noch wünschenswerth zu ermitteln ob die andere Art in welcher die Kohlenstoffatome in ihnen gebunden sind auch eine wesentliche Veränderung in ihrer Transpiration hervorbringen würde. Das letztere ist wie die folgenden Versuchsreihen zeigen werden in der That der Fall.

Benzoessäure Methyläther.

Das Präparat war durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Benzoessäure in Holzgeist bereitet worden. Durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge wurde es von freier Benzoesäure gereinigt. Siedepunkt $191.5—194^{\circ}$.

Specifisches Gewicht bei 20° — 1.0882.

Ich erhielt:

15.6 $^{\circ}$	—	119.5"
20.1	—	110.0
28.6	—	92.6
30.9	—	88.5
37.25	—	78.5
44.0	—	70.6

Tabelle XXVI.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	130.3''	905''
15°	120.3	835
20°	110.2	766
25°	100.2	696
30°	90.1	626
35°	81.8	568
40°	75.2	522
45°	69.4	482
50°	64.8	450

Benzoessäure Aethyläther.

Der nach der gewöhnlichen Methode dargestellte Aether hatte den Siedepunkt 211.8° bei 755.8 m.m. Specifisches Gewicht bei $20^{\circ} = 1.0491$.

Man erhielt als Zeiten

16.0°	—	132.9''
20.1	—	122.3
26.5	—	105.5
30.0	—	98.0
34.7	—	89.2
43.8	—	77.2
49.5	—	70.2
56.7	—	63.7
63.1	—	58.7
70.5	—	54.2
78.0	—	50.0
85.5	—	46.2
93.0	—	42.8
100.5	—	39.8
108.0	—	37.2
115.5	—	35.0
123.0	—	33.2
130.5	—	31.8
138.0	—	30.8
145.5	—	30.2
153.0	—	30.0
160.5	—	30.0
168.0	—	30.0
175.5	—	30.0
183.0	—	30.0
190.5	—	30.0
198.0	—	30.0
205.5	—	30.0
213.0	—	30.0
220.5	—	30.0
228.0	—	30.0
235.5	—	30.0
243.0	—	30.0
250.5	—	30.0
258.0	—	30.0
265.5	—	30.0
273.0	—	30.0
280.5	—	30.0
288.0	—	30.0
295.5	—	30.0
303.0	—	30.0
310.5	—	30.0
318.0	—	30.0
325.5	—	30.0
333.0	—	30.0
340.5	—	30.0
348.0	—	30.0
355.5	—	30.0
363.0	—	30.0
370.5	—	30.0
378.0	—	30.0
385.5	—	30.0
393.0	—	30.0
400.5	—	30.0
408.0	—	30.0
415.5	—	30.0
423.0	—	30.0
430.5	—	30.0
438.0	—	30.0
445.5	—	30.0
453.0	—	30.0
460.5	—	30.0
468.0	—	30.0
475.5	—	30.0
483.0	—	30.0
490.5	—	30.0
498.0	—	30.0
505.5	—	30.0
513.0	—	30.0
520.5	—	30.0
528.0	—	30.0
535.5	—	30.0
543.0	—	30.0
550.5	—	30.0
558.0	—	30.0
565.5	—	30.0
573.0	—	30.0
580.5	—	30.0
588.0	—	30.0
595.5	—	30.0
603.0	—	30.0
610.5	—	30.0
618.0	—	30.0
625.5	—	30.0
633.0	—	30.0
640.5	—	30.0
648.0	—	30.0
655.5	—	30.0
663.0	—	30.0
670.5	—	30.0
678.0	—	30.0
685.5	—	30.0
693.0	—	30.0
700.5	—	30.0
708.0	—	30.0
715.5	—	30.0
723.0	—	30.0
730.5	—	30.0
738.0	—	30.0
745.5	—	30.0
753.0	—	30.0
760.5	—	30.0
768.0	—	30.0
775.5	—	30.0
783.0	—	30.0
790.5	—	30.0
798.0	—	30.0
805.5	—	30.0
813.0	—	30.0
820.5	—	30.0
828.0	—	30.0
835.5	—	30.0
843.0	—	30.0
850.5	—	30.0
858.0	—	30.0
865.5	—	30.0
873.0	—	30.0
880.5	—	30.0
888.0	—	30.0
895.5	—	30.0
903.0	—	30.0
910.5	—	30.0
918.0	—	30.0
925.5	—	30.0
933.0	—	30.0
940.5	—	30.0
948.0	—	30.0
955.5	—	30.0
963.0	—	30.0
970.5	—	30.0
978.0	—	30.0
985.5	—	30.0
993.0	—	30.0
1000.5	—	30.0

Hieraus erhält man durch graphische Interpolation

Tabelle XXVII.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	148.8"	1181"
15	135.5	1075
20	122.1	969
25	108.7	863
30	98.0	778
35	88.7	704
40	82.2	652
45	75.6	600
50	69.6	552

Methylsalicylsäure.

Das angewendete Präparat war aus käuflichem Gaultheriaöl durch mehrfache Destillation rein dargestellt worden. Der Siedepunkt lag zwischen 216.9 und 220.1 bei 751.7 m.m. Specifisches Gewicht bei 20° = 1.1824. Die Beobachtung ergab als Ausflusszeiten:

Tabelle XXVIII.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molecul.
10°	192.1"	1372"
15	174.1	1243
20	156.0	1114
25	137.9	985
30	119.8	856
35	106.7	762
40	96.7	691
45	88.5	632
50	80.5	575

Vergleicht man diese eben betrachteten Aether mit den Fettsäure Aethern von ungefähr gleichem Atomgewicht so findet man bei den ersteren eine erheblich dichtere Struktur welche sich in specifischem Gewicht, Siedepunkt und Transspirationszeit documentirt. Es waren unter den untersuchten Substanzen leider keine vorhanden, die dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthielten wie die aromatischen Verbindungen. Es sind daher in der folgenden Tabelle nur diejenigen zusammengestellt, die sich was Kohlenstoffgehalt und Molekulargewicht betrifft, am nächsten unter den Untersuchten stehen.

Tabelle XXIX.

Substanz.	Formel.	Mol. Gew.	Siedep.	Spec. Gew.	Zeiten b. 50°	
					1 Vol.	1 Mol.
Valerians. Aethyl	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	133.1	0.8676	29.9	248.8
Essigs. Amyl. . .	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	133.1	0.8575	44.1	371
Benzoës. Meth. .	C ₈ H ₈ O ₂	136	191.5	1.0880	64.8	450
Valerians. Amyl.	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	184.3	0.8581	48.4	538
Benzoës. Aeth. .	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	211.8	1.0491	69.6	552
Methylsalicyls. .	C ₈ H ₈ O ₃	152	196.5	1.1824	80.5	575

Zumal bei der letzten Gruppe tritt die Verlangsamung der Ausflussgeschwindigkeit sehr deutlich hervor, obwohl der Valeriansäure Amyläther 1 resp. 2 Atome C mehr enthält und ein bedeutend höheres Molekulargewicht besitzt.

Ketone und Aldehyde.

Es ist von mir nur das Aceton und 4 Aldehyde untersucht worden: der Acetaldehyd, das Valeral, das Bittermandelöl (Benzoylaldehyd) und die Salicylige Säure (Salicylaldehyd), um auch einige Repräsentanten der aromatischen Reihe zu haben.

Aceton.

Das Aceton ward dadurch erhalten dass man seine Verbindung mit Natriumhydrosulfit durch Erwärmen mit Kaliumcarbonat zersetzte. Siedepunkt 56,0—56,2° bei 751.0 m.m. Specifisches Gewicht bei 20° = 0.7931.

Man beobachtete

11.1 ° —	21.9''	30.2 ° —	20.3''
14.5 —	21.6	30.7 —	20.1
21.6 —	21.0	39.5 —	19.4
24.0 —	20.8	43.0 —	19.2

Daraus ergibt sich

Tabelle XXX.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10 °	22.0''	89.0''
15	21.5	87.2
20	21.1	85.5
25	20.7	83.7
30	20.3	82.0
35	19.8	80.4
40	19.4	78.6
45	19.0	76.9
50	18.6	75.2

Die graphische Darstellung der Curven des Acetons und der Aldehyde findet man auf Tafel III.

Graham hat für die Ausflusszeit des Acetons bei 20° 22.4'' gefunden.

Aldehyd.

Der Aldehyd wurde erhalten indem man zuerst seine Verbindung mit Ammoniak rein darstellte und sodann diese mit verdünnter Schwefelsäure destillirte ¹⁾. Der Siedepunkt war bei 22°. Specificisches Gewicht bei 20° = 0.7810.

Seine Ausflusszeit wurde zwischen den Temperaturen 8° bis 19° untersucht, doch wurde für alle diese nur ein Werth erhalten: innerhalb dieser Grenzen scheint also die Cohäsion durch Temperaturerhöhung nicht mehr abzunehmen, wenigstens konnte sie

¹⁾ Siehe Städelers, Journ. f. pract. Chem. 76. 54.

bei einem Druck von 500 m.m. nicht bemerkt werden. Daraus ergibt sich also

Tabelle XXXI.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	20.7"	64.8"
15	20.7	64.8
20	20.7	64.8

Valeral.

Der Valeraldehyd war nach der von Parkinson¹⁾ angegebenen Methode dargestellt. Man stellte den Aldehyd zuerst durch Destillation von Amylalkohol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure dar. Das Destillat wurde mit Natriumhydrosulfit geschüttelt und dann die ausgewaschene und getrocknete Verbindung mit gelöstem Kaliumcarbonat zersetzt. Dies so dargestellte Valeral zeigte den Siedepunkt 92.4—93.7° bei einem Barometerstand von 765.3 m.m.

Das specifische Gewicht bei 20° war 0.8001.

Die Beobachtung führte zu den Zahlen :

11.0°	—	39.3"
17.5	—	37.0
22.8	—	35.1
27.8	—	33.2
31.2	—	32.0
31.6	—	31.8
35.8	—	30.3
44.0	—	27.4

woraus sich die Tabelle XXXII ergibt :

¹⁾ Parkinson, Ann. Chem. Pharm. 90, 114.

Tabelle XXXII.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10 °	39.7''	237.3''
15	37.9	226.3
20	36.1	215.3
25	34.3	204.2
30	32.4	193.2
35	30.6	182.2
40	28.8	171.2
45	27.0	160.1
50	25.1	149.1

Bittermandelöl.

Das Bittermandelöl oder das Benzoylaldehyd wurde aus käuflichem Bittermandelöl hergestellt, welches mit verdünnter Kalilauge (zur Entfernung der Benzoesäure) geschüttelt, gewaschen und getrocknet wurde.

Siedepunkt 177.2° bei 751.7 m.m.

Specifisches Gewicht bei 20° = 1.0474.

Die Ausflusszeiten waren :

11.6 ° —	94.3''	39.7 ° —	63.1''
20.1 —	84.2	41.0 —	62.0
30.6 —	71.4	45.2 —	58.1

Daraus resultirt

Tabelle XXXIII.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10 °	96.1''	540''
15	90.1	506
20	84.0	472
25	78.0	438
30	71.9	404

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
35 °	67.4''	378''
40	62.9	352
45	58.3	327
50	53.8	302

Salicylige Säure.

Schliesslich wurde noch die Salicylige Säure untersucht, da sie in derselben Relation zum Bittermandelöl steht, wie schon mehrere der untersuchten Substanzen (z. B. Aldehyd, Essigsäure; Aceton, Propionsäure u. s. w.) nämlich eine Zusammensetzungsdifferenz von ein Atom O hat.

Die Salicylige Säure wurde durch Einwirkung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf Salicin dargestellt, an Kali gebunden und das gereinigte Salz wieder durch Schwefelsäure zersetzt. Der Siedepunkt war 196--196.5° bei 752.5 m.m. Specifisches Gewicht bei 20° = 1.1693.

Untersuchungen von Graham liegen über keine von den letztangeführten Substanzen vor, die zur Vergleichung herangezogen werden könnten.

Die Beobachtung ergab folgende Ausflusszeiten:

11.1 °	—	177.0''
17.5	—	159.3
22.5	—	145.6
34.2	—	115.4
42.3	—	97.4
48.6	—	86.7

woraus sich durch graphische Interpolation ergibt:

Tabelle XXXIV.

Temp.	Zeiten für	
	1 Vol.	1 Molec.
10°	179.8"	1042"
15	166.1	961
20	152.4	882
25	138.7	803
30	125.1	725
35	113.4	657
40	101.7	589
45	92.9	538
50	84.2	488

Schließlich wurde noch die Dichte untersucht, da sie in derselben Relation zum Molekulargewicht steht, wie schon mehrmals bei anderen Substanzen (s. B. Aldehyd, Essigsäure, Aceton, Toluol, Benzol, etc.) namentlich eine Zusammenhänge zwischen der Dichte und der Molekulargewicht festgestellt wurde. Die Dichte wurde durch Bestimmung des Gewichtes eines bestimmten Volumens (z. B. 10 ccm) bei verschiedenen Temperaturen (10°, 15°, 20°, 25°, 30°, 35°, 40°, 45°, 50°) bestimmt. Der Siedepunkt war 100° bei 760 mm. Druck. Die Dichte bei 20° war 1.1603. Die Dichte wurde durch Bestimmung des Gewichtes eines bestimmten Volumens (z. B. 10 ccm) bei verschiedenen Temperaturen (10°, 15°, 20°, 25°, 30°, 35°, 40°, 45°, 50°) bestimmt. Der Siedepunkt war 100° bei 760 mm. Druck. Die Dichte bei 20° war 1.1603.

Die Beobachtung ergab folgende Aufstellungen:

17.1°	177.0
17.5°	159.3
22.5°	145.6
34.3°	115.4
42.3°	97.4
48.8°	86.7

Woraus sich durch graphische Interpolation ergibt:

IV.

Zusammenhang der Transspirationszeiten mit der chemischen Constitution.

Nachdem ich im vorhergehenden Abschnitte das Material zur Beantwortung der Frage über den Zusammenhang der Transspirationszeiten und der chemischen Constitution homologer Verbindungen beigebracht habe, wird es jetzt nöthig sein, noch die Vorfrage zu erledigen bei welcher Temperatur eine solche Vergleichung am passendsten vorgenommen werden kann.

H. Kopp hat in seinen Untersuchungen über das specifische Volum von Flüssigkeiten¹⁾ die, wohl von allen Physikern adoptirte, Ansicht zu Grunde gelegt, dass die gleichwerthigen oder correspondirenden Temperaturen für verschiedene Flüssigkeiten diejenigen sind, bei denen ihre Dämpfe gleiche Spannkraft besitzen. Da aber für die meisten Substanzen die Spannkraft der Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen nicht bekannt ist, so wählte Kopp als Vergleichungspunkte bei seinen Untersuchungen die Siedetemperaturen. Es war in seinem Falle möglich, das specifische Gewicht ohne es direkt beim Siedepunkte zu bestimmen, durch die Ausdehnungscoefficienten der Flüssigkeiten zu berechnen. Einen ähnlichen Weg einzuschlagen war indessen bei der vorliegenden Arbeit unmöglich. Die Curvenstücke welche von jeder Substanz bestimmt wurden, sind theils zu kurz, theils zu verschieden unter einander um mit Sicherheit auf die Form während ihres ganzen Verlaufes

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 96, 153, ferner ebendasselbst 96, 303; 97; 98.

schliessen zu können. Somit war es ein glücklicher Umstand und von grösster Wichtigkeit für mich, dass im Laufe meiner Untersuchung Bestimmungen über die Dampftensionen vieler oben besprochenen Substanzen und zwar grösstentheils ausgeführt mit denselben Präparaten, deren mich zu bedienen mir vergönnt war, vom Professor Landolt¹⁾ veröffentlicht wurden. Aus diesem Werke konnte nun für jede Temperatur die Dampfspannung der sämtlichen untersuchten fetten Säuren, des Aethers, des Methyl- und Aethylalkohols bestimmt werden. Ausserdem wurde es aber möglich auch für diejenigen Substanzen, deren Tension unbekannt blieb, Kriterien zu schöpfen um ihre correspondirenden Temperaturen wenigstens mit einiger Wahrscheinlichkeit zu bestimmen.

Aus den Untersuchungen von H. Kopp²⁾ ging hervor, dass bei sehr vielen homologen Reihen (und zwar gerade bei den oben betrachteten) die Siedepunktsdifferenz 19° einer Zusammensetzungs-differenz $C H_2$ entspricht. Es war von Wichtigkeit zu wissen ob diese Differenz auch bei anderm Druck stattfinde oder nur eine an den zufälligen mittleren Druck von 760 m.m. gebundene sei, ob überhaupt noch Regelmässigkeiten darin nachzuweisen seien. Diese Fragen wurden durch die oben erwähnte Abhandlung von Landolt dahin beantwortet, dass die regelmässigen Siedepunktsdifferenzen von 19° (oder nach Ihm genauer³⁾ 19.5°) oberhalb und unterhalb des gewöhnlichen Druckes und zwar bis zu 560 m.m. herab stattfindet, somit auch innerhalb dieser Grenzen das Dalton'sche Gesetz als gültig zu betrachten ist. Unterhalb 560 m.m. hört indessen diese Regelmässigkeit auf. Die Siedepunktsdifferenzen werden im allgemeinen etwas kleiner und weichen stärker vom Mittel ab.

Um die Ameisensäure mit der Essigsäure in Bezug auf ihre Transpiration zu vergleichen, ist die Tabelle XXXV zusammengestellt, in welcher Columnen I die correspondirenden Temperaturen, Col. II die entsprechende Dampfspannung, Col. III die Ausflusszeiten für 1 Molec., Col. IV das Wachsen der letzteren in Procenten angibt.

¹⁾ Untersuchungen über die Dampftensionen homologer Verbindungen von H. Landolt. Bonn 1868. Progr.

²⁾ H. Kopp. Ann. Chem. Pharm. 96, 2.

³⁾ Landolt. A. a. O. S. 40.

Tabelle XXXV.

Substanz.	Temp.	Spann.	Zeit.	Zuwachs.
Ameisensäure	10°	18.4 m.m.	261.0''	— 13.4 %
Essigsäure	20		226	
Ameisensäure	15	24.1	230.3	— 10.3
Essigsäure	25.5		206.7	
Ameisensäure	20	31.4	208.1	— 7.5
Essigsäure	31		192.5	
Ameisensäure	25	40.4	188.2	— 6.5
Essigsäure	37.5		176	
Ameisensäure	30	51.6	171.1	— 6.5
Essigsäure	43.5		160.0	
Ameisensäure	35	65.4	157.5	— 6.6
Essigsäure	50		147.1	
Ameisensäure	40	82.3	143.2	— 6.5
Essigsäure	56		134	

Statt eines Wachstums bei steigendem Kohlenstoffgehalt hat man also wie man sieht eine Abnahme in der Transspirationszeit: ein Fall der bei den von mir untersuchten Substanzen nur noch einmal, bei der Essigsäure vorkommt. Die Anfangs bedeutendere Differenz nimmt stetig ab, und scheint eine Constante zu werden, wie aus der Tabelle hervorgeht.

Schon oben wurde angedeutet dass auch Graham des auffallenden und ganz abweichenden Verhaltens der Ameisensäure gedenkt, und auch in Bezug auf die Lichtbrechung zeigt die Ameisensäure wie aus Landolt's mehrfach citirten Abhandlungen hervorgeht, eine auffallende Anomalie.

Essigsäure und Propionsäure.

Im folgenden ist Essigsäure und Propionsäure in gleicher Weise zusammengestellt. Wenn man in Betracht zieht, dass schon ein sehr geringer Wassergehalt eine erhebliche Verlangsamung der Essigsäure bedingt, so möchte man vielleicht geneigt sein die beobachtete grössere Zeit auf einen solchen zu schieben und dann würde die Ameisensäure allein die Abweichung zeigen.

Tabelle XXXVI.

Substanz.	Temp.	Spann.	Zeit.	Zuwachs.
Essigsäure	10 ⁰	21.1 m.m.	268"	— 18.2 %
Propionsäure	28.5		219	
Essigsäure	15	15.1	245	— 17.1
Propionsäure	34.1		203	
Essigsäure	20	18.9	226	— 16.8
Propionsäure	39.5		188	
Essigsäure	25	23.5	208	— 14.9
Propionsäure	45.0		177	
Essigsäure	30	29.1	195	— 13.3
Propionsäure	50.3		169	
Essigsäure	35	35.9	182	— 13.6
Propionsäure	55.7		157	

Dies sind also die beiden Substanzen, welche allein von dem allgemeinen Gesetze abweichen, dass die Ausflusszeit äquivalenter Mengen für steigenden Kohlenstoffgehalt zunimmt.

Propionsäure und Buttersäure.

Die Fortschreitungsverhältnisse der Propionsäure und Buttersäure stellt Tabelle XXXVII dar.

Tabelle XXXVII.

Substanz.	Temp.	Spann.	Zeit.	Zuwachs.
Propionsäure	10°	5.4 m.m.	290"	+ 100 %
Buttersäure	9		580	
Propionsäure	15	6.7	269	+ 82.9
Buttersäure	17.5		492	
Propionsäure	20	8.3	249	+ 76.4
Buttersäure	23.8		440	
Propionsäure	25	10.3	230	+ 71.7
Buttersäure	30		395	
Propionsäure	30	12.7	212.5	+ 72.7
Buttersäure	36.2		367	
Propionsäure	35	15.6	199	+ 61.8
Buttersäure	42		328	
Propionsäure	40	19.2	187	+ 60.4
Buttersäure	48		300	
Propionsäure	45	23.5	178	+ 54.5
Buttersäure	54		275	

Wie man sieht ist die Aenderung des Zuwaches mit der Temperatur eine veränderliche Grösse, die zwar im allgemeinen abnimmt aber doch nicht gegen eine bestimmte Grenze zu convergiren scheint. Denn, da gleiche Dampfspannungen von einer gewissen Höhe ab gleichen Abständen vom Siedepunkte entsprechen, so müssten sämtliche Transspirationscurven gegen diesen hin parallel werden. Dies ist aber bei den Substanzen die bis nahe unter den Siedepunkt beobachtet wurden, nicht wahrgenommen worden, und damit zeigt sich dann auch die Aussicht auf einen bestimmten Zusammenhang zwischen Ausflusszeit und chemischer Constitution als illusorisch.

Buttersäure und Valeriansäure.

Tabelle XXXVIII.

Substanz.	Temp.	Spann.	Zeit.	Zuwachs.
Buttersäure	10 °	5.2 m.m.	562''	+ 53.7 ‰
Valeriansäure	13.75		864	
Buttersäure	15	6.2	516.5	+ 47.6
Valeriansäure	19.5		762	
Buttersäure	20	7.3	471	+ 48.3
Valeriansäure	24.5		698	
Buttersäure	25	8.7	426	+ 47.8
Valeriansäure	30		630	
Buttersäure	30	10.3	395	+ 45.1
Valeriansäure	35.4		573	
Buttersäure	35	12.2	365	+ 43.0
Valeriansäure	40.5		522	
Buttersäure	40	14.5	338	+ 39.3
Valeriansäure	46		471	
Buttersäure	45	17.2	315	+ 33.3
Valeriansäure	51.5		420	

Valeriansäure und Capronsäure.

Für die Capronsäure sind leider die Dampfspannungen nicht mehr bekannt. Unter der Annahme dass die correspondirenden Temperaturen ungefähr soweit auseinander liegen wie bei den zuletzt betrachteten Säuren, d.h. etwa 5 °, ergeben sich folgende Zunahmen, die natürlich nur als angenähert richtig zu betrachten sind:

Tabelle XXXIX.

Substanz.	Temp.	Spann.	Zeit.	Zuwachs.
Valeriansäure	10 °	—	929	+ 49.8 %
Capronsäure	15	—	1392	
Valeriansäure	20	—	757	+ 44.8
Capronsäure	25	—	1097	
Valeriansäure	30	—	630	+ 40.6
Capronsäure	35	—	886	
Valeriansäure	40	—	529	+ 40.4
Capronsäure	45	—	745	
Valeriansäure	50	—	436	+ 40.3
Capronsäure	55	—	612	

Bei diesen letzten Gliedern scheint sich eine regelmässige Differenz von etwa 40 % einzustellen, doch ist dies um so vorsichtiger aufzufassen, als ja gerade hier die correspondirenden Temperaturen nicht genau bekannt sind.

Transspiration und Constitution stehen in keinem einfachen Zusammenhang.

Aus den mitgetheilten Daten über die Fettsäuren ist schon ersichtlich, dass man auf einen genauen und innigen Zusammenhang zwischen Transspiration und chemischer Zusammensetzung nicht mehr rechnen kann. Die angeführten Zahlen zeigen deutlich, dass sowohl der Fortschritt von einem Gliede der Reihe zum andern, als auch namentlich der Fortschritt zwischen denselben Gliedern bei verschiedener Temperatur eine durchaus variable Grösse ist. Dasselbe Resultat habe ich noch für mehrere Glieder der Alkoholreihe und der Aether, deren correspondirende Temperaturen bekannt waren oder sich leicht berechnen liessen, erhalten.

In der That dürfte man sich sogar darüber wundern, wenn ein einfacher Zusammenhang dieser physikalischen mit den chemischen Eigenschaften constatirt worden wäre, insofern nämlich ein solcher mit der gewöhnlichen Vorstellung über die Constitution der Materie nicht in Einklang stehen würde. Denn hier gelten in vollem Maasse die Betrachtungen welche Kekulé¹⁾ gelegentlich der Besprechung des specifischen Volums der Flüssigkeiten angestellt hat. Auch hier ist wohl festzuhalten, dass der Raum der flüssigen Substanz erfüllt wird: erstens durch die Moleküle selbst, zweitens aber durch die Zwischenräume welche sie von einander trennen. Ueber das Verhältniss dieser beiden Grössen zu einander haben wir durchaus keine Anhaltspunkte, wissen auch nicht wie sich dies Verhältniss durch Temperaturerhöhung oder durch Vergrösserung des Moleküls ändert. Diese beiden Momente kommen aber gerade hier, gleichzeitig auftretend in Betracht.

Es erscheint deshalb wohl überflüssig alle diese Vergleichen corresspondirenden Temperaturen (die noch dazu theilweise auf unsicherem Boden stehen müssen) noch einmal zu reproduciren. Bei weitem übersichtlicher und klarer gestalten sich die Verhältnisse wenn man sämtliche untersuchte Substanzen bei ein und derselben Temperatur, zu der ich 50° wählen will, betrachtet. Was man überhaupt an Regelmässigkeiten in den Ausflusszeiten ermitteln kann, zeigt sich hierbei am deutlichsten. Ich gebe also in Folgendem Tabellen über die Zunahme der Transspirationszeit bei 50° für bestimmte Differenzen in der chemischen Zusammensetzung.

Die ersten beiden zeigen die Zunahmen für die Differenz $C H_2$ und zwar einmal im Alkohol-, dann im Säureradikal.

¹⁾ Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie Bd. I § 452.

Zusammensetzungsdifferenz n. C H₂ im Alkoholradical.

Tabelle XL.

Substanz.	Diff.	Siedep.	Zeit. 1 Molec.	Zuwachs.
Methylalkohol . .	C H ₂	66 ⁰	53.1''	+ 145.2 % + 61.5 + 89.5 + 56.4
Aethylalkohol . .		78.4	130.1	
Propylalkohol . .		96	210	
Butylalkohol . . .		109	398	
Amylalkohol . . .		132	622	
Essigs. Meth. . . .	"	56.5	74.4	+ 48.4
Essigs. Aeth. . . .		77	110.4	
Butters. Meth. . .		99	137.1	
Butters. Aeth. . .		114	172.1	
Valer. Meth. . . .		114	195.8	
Valer. Aeth. . . .	"	133	248.8	+ 25.2
Ameis. Aeth. . . .		55	80.5	
Ameis. Amyl . . .		123	228.8	
Essigs. Aeth. . . .		77	110.4	
Essigs. Amyl . . .		134	371	
Valer. Aeth. . . .	"	133	248.8	+ (3 × 38.7)
Valer. Amyl . . .		187	538	
Benzoë Meth. . . .		192	450	
Benzoë Aeth. . . .		211.8	552	

Zusammensetzungsdifferenz n. C H₂ im Säureradical.

Tabelle XLI.

Substanz.	Diff.	Siedep.	Zeit. 1 Molec.	Zuwachs.
Ameisensäure . .	C H ₂	99.9 ⁰	119.5''	+ 22.5 %
Essigsäure	„	118.8	147	+ 14.9
Propionsäure . . .	„	139.2	169	+ 73.9
Buttersäure	„	160.8	294	+ 48.3
Valeriansäure . . .	„	173.7	436	+ 55.7
Capronsäure	„	198	679	
Ameis. Aethyl . .		55	80.5	
Essigs. Aethyl : .	„	77	110.4	+ 37.2
Ameis. Amyl		123	228.8	
Essigs. Amyl	„	134	371	+ 61.3
Butters. Methyl .		99	137.1	
Valerian. Methyl .	„	114	195.8	+ 42.8
Butters. Aethyl .		114	172.1	
Valerian. Aethyl .	„	133	248.8	+ 44.6
Essigs. Methyl . .	2 C H ₂	56.5	74.4	+ (2 × 42.1)
Butters. Methyl .		99	137.1	
Essigs. Aethyl . .	2 C H ₂	55	110.4	+ (2 × 28.2)
Butters. Aethyl . .		114	172.1	
Essigs. Aethyl . .	3 C H ₂	77	110.4	+ (3 × 41.8)
Valerian. Aethyl .		133	248.8	
Essigs. Amyl	3 C H ₂	134	371	+ (3 × 15.0)
Valerian. Amyl . .		187	538	

Zusammensetzungsdifferenz $\text{CH}_2 \text{ O}$.

Tabelle XLII.

Substanz.		Siedep.	Zeit. 1 Molec.	Zuwachs.
bei 20 °	Aldehyd	22 °	64.8''	+ 321.3 %
	Propionsäure . .	139.2	249	
bei 50 °	Aceton	56.1	75.2	+ 290.9
	Buttersäure . . .	160.8	294	+ 352.6
	Valeral	93.5	149.1	
	Capronsäure . . .	198	679	+ 49.0
	Bittermandelöl. .	177.2	302	
	Benzoës. Methyl .	192	450	+ 17.7
	Salicylige S. . . .	196	488	
	Methylsalicyls. . .	218.5	575	

Man sieht dass die Fortschreitungen hier deutlich mit der Siedepunktsdifferenz zusammenhängen.

Zusammensetzungsdifferenz 1 At. C.

Tabelle XLIII.

Substanz.		Siedep.	Zeit. 1 Molec.	Zuwachs.
bei 20 °	Methylalkohol . .	66 °	77.9''	— 16.7 %
	Aldehyd.	22	64.8	
bei 50 °	Aethylalkohol . .	78.5	130.1	— 42.1
	Aceton	56	75.2	
	Butylalkohol . . .	109	398	— 62.5
	Valeral	93.5	149.1	

Die auffallende Erscheinung, dass hier mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt die Transspirationszeiten abnehmen, findet wiederum sein Analogon in den gleichzeitig abnehmenden Siedepunkten

und zeigt zugleich deutlich, dass man nur solche Körper zu vergleichen berechtigt ist, welche in chemischer Beziehung einander sehr nahe stehen.

Zusammensetzungs-differenz 2 At. H.

Tabelle XLIV.

Substanz.		Siedep.	Zeit. 1 Molec.	Zuwachs.
bei 20 °	Aldehyd	22 °	64.8''	+ 244.4 %
	Aethylalkohol . .	78.4	223.2	
bei 50 °	Aceton	56	75.2	+ 179.2
	Propylalkohol . .	96	210	
	Valeral.	93.5	149.1	+ 314.7
	Amylalkohol . . .	132	622	

Zusammensetzungs-differenz 1 At. O.

Tabelle XLV.

Substanz.		Siedep.	Zeit. 1 Molec.	Zuwachs.
bei 20 °	Aldehyd	22 °	64.8''	+ 247.7 %
	Essigsäure	118.8	226	
bei 50 °	Aceton	56	75.5	+ 124.7
	Propionsäure. . .	139.2	169	
	Valeral.	93.5	149.1	+ 190.6
	Valeriansäure . .	173.7	436	
	Bittermandelöl. .	177.2	302	+ 61.6
	Salicylige S. . . .	196	488	
	Benzoës. Methyl.	192	450	+ 27.8
	Methylsalicyls. . .	218.5	575	

Auch hier geht der geringere Zuwachs bei den letzten Gliedern parallel mit geringerer Siedepunktsdifferenz.

Schliesslich gebe ich noch eine Zusammenstellung der mehrfach vorgekommenen Metamerien.

Isomere Körper.

Tabelle XLVI.

Substanz.	Formel.	Siedep.	Zeit.
Propionsäure . . .	$C_3 H_6 O_2$	139.2°	169''
Essigs. Methyl. . .		56.5	74.4
Ameisens. Aeth. .		55	80.5
Butters.	$C_4 H_8 O_2$	160.8	294
Essigs. Aeth. . . .		77	110.4
Valerians.	$C_5 H_{10} O_2$	173.7	436
Butters. Meth. . .		99	137.1
Caprons.	$C_6 H_{12} O_2$	198	679
Valerians. Meth. .		114	195.8
Butters. Aeth. . .		114	172.1
Ameis. Amyl. . . .		123	228.8
Valerians. Aeth. .	$C_7 H_{14} O_2$	133	248.8
Essigs. Amyl. . . .		134	371

Polymere Körper.

Tabelle XLVII.

Substanz.	Formel.	Siedep.	Zeit.
bei 20° { 2 Mol. Aldehyd. . .	2 ($C_2 H_4 O$)	22°	129.6''
{ 1 Mol. Butters. . .	$C_4 H_8 O_2$	163	471
bei 50° { 2 Mol. Aceton . . .	2 ($C_3 H_6 O$)	56	150.5
{ Caprons.	$C_6 H_{12} O_2$	199	679
bei 20° { 1 Mol. Aether . . .	$C_4 H_{10} O$	35.4	112.4
{ 1 Mol. Butylalkoh.	$C_4 H_{10} O$	109	638

Man sieht hieraus, dass die metameren Körper durchaus nicht gleiche Transpirationszeiten haben; nur diejenigen, welche sich auch in ihrem chemischen Verhalten sehr nahe stehen (die zusammengesetzten Aether), verhalten sich auch in Bezug auf ihre Ausflusszeiten ähnlich. Bei den Aethern scheint hierbei das Steigen des Kohlenstoffgehaltes im Alkoholradicale stärker verlangsamend zu wirken, als das im Säureradicale.

Polymerer Körper.			
Substanz.	Formel.	Steigep.	Zeit.
bei 30° 1 Mol. Buttersäure 2 Mol. Aldehyd	$C_4H_8O_2$ $2(C_2H_4O)$	163	471
bei 50° 1 Mol. Aceton 2 Mol. Capron	C_3H_6O $2(C_3H_6O)$	100	679
bei 30° 1 Mol. Butylalkohol 1 Mol. Aether	$C_4H_{10}O$ $C_4H_{10}O$	108	638
bei 50° 1 Mol. Aether 2 Mol. Capron	$C_4H_{10}O$ $C_6H_{12}O$	384	1124
bei 30° 1 Mol. Buttersäure 1 Mol. Aether	$C_4H_8O_2$ $C_4H_{10}O$	134	371
bei 50° 1 Mol. Capron 1 Mol. Aether	$C_6H_{12}O$ $C_4H_{10}O$	123	328.8
bei 30° 1 Mol. Buttersäure 1 Mol. Aether	$C_4H_8O_2$ $C_4H_{10}O$	114	172.1
bei 50° 1 Mol. Capron 1 Mol. Aether	$C_6H_{12}O$ $C_4H_{10}O$	114	195.8
bei 30° 1 Mol. Buttersäure 1 Mol. Aether	$C_4H_8O_2$ $C_4H_{10}O$	98	137.1
bei 50° 1 Mol. Capron 1 Mol. Aether	$C_6H_{12}O$ $C_4H_{10}O$	77	110.4
bei 30° 1 Mol. Buttersäure 1 Mol. Aether	$C_4H_8O_2$ $C_4H_{10}O$	55	80.5
bei 50° 1 Mol. Capron 1 Mol. Aether	$C_6H_{12}O$ $C_4H_{10}O$	35	120.8

V.

Zusammenfassung der Resultate.

Ueberblickt man zum Schluss noch einmal die Resultate, welche sich aus den vorhergegangenen Daten über die Transspirationsgeschwindigkeiten der einzelnen Körper ergeben, so kann man dieselben kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

Résumé.

(Vorbemerkung: Diese Sätze beziehen sich auf gleiche Temperaturen [im Allgemeinen 50°] und für den Ausfluss von 1 Molecul.)

1. Die Transspiration aller Körper nimmt mit der Temperatur zu. Die Zunahme ist für gleiche Intervalle um so bedeutender, je langsamer die Ausflusszeit überhaupt ist, und je niedriger die Temperatur.
2. Die Menge der in den Substanzen aufgelösten Gase hat keinen merklichen Einfluss auf ihre Transspirationzeit.
3. Für eine Differenz von C H_2 in der chemischen Zusammensetzung zeigen sämtliche Körper eine Zunahme der Ausflusszeit. Diese Zunahme ist grösser für die wachsenden Alkohol- als die wachsenden Säureradikale.
4. Eine Zunahme in der Transspirationzeit wurde in gleicher Weise constatirt:

für eine Differenz von $\text{C H}_2 \text{ O}$

" " " " 2 H
und " " " " $1 \text{ O}.$

5. Eine Abnahme der Ausflusszeit wurde beobachtet für eine chemische Differenz von 1 At. C.
6. Metamere Körper haben im Allgemeinen ungleiche Ausflusszeiten. Dieselben nähern sich einander um so mehr, je übereinstimmender die Siedepunkte sind. Die grössere Zunahme für wachsende Alcoholradikale zeigt sich auch hier.

7. Die Körper, die den Kohlenstoff zweifach gebunden enthalten, transspiriren langsamer als Körper mit einfach gebundenem Kohlenstoff von gleichem Atomgewicht.
8. Alle Zunahmen und Abnahmen der Transpirationsgeschwindigkeiten correspondiren mit der Zunahme und Abnahme des Siedepunktes, ohne jedoch eine einfache Funktion desselben zu sein.
9. Aus den Transpirationsgeschwindigkeiten der vorderen Glieder einer homologen Reihe auf die eines späteren zu schliessen, ist nur in Bezug auf das Vorzeichen, nicht auf die Grösse des Zuwachses möglich.

Lebenslauf.

Ich, Ludwig Paul Rellstab, bin zu Berlin am 13. Dez. 1842 als Sohn des verstorbenen Schriftstellers Ludwig Rellstab und seiner Ehefrau Emma, geborene Henry, geboren worden. Meinen ersten Unterricht erhielt ich theils im elterlichen Hause, theils in der Grützmacher'schen Knabenschule, die mich soweit vorbereitete, dass ich in die Quarta des Friedrich-Werder'schen Gymnasii, das damals wie noch zur Stunde unter der Leitung des hochverehrten Director Bonnell stand, eintreten konnte. Der fesselnde und anregende Vortrag des Prof. Bertram erweckte hier in mir die Neigung zu den mathematischen und naturwissenschaftlichen Wissenschaften und den Entschluss, mich ihnen zu widmen. Kurz vor meinen Abgang vom Gymnasium fällt das schmerzliche Ereigniss des Todes meines theuren Vaters, der durch einen Schlagfluss dem Kreise der Seinen auf jähe Weise entrissen wurde.

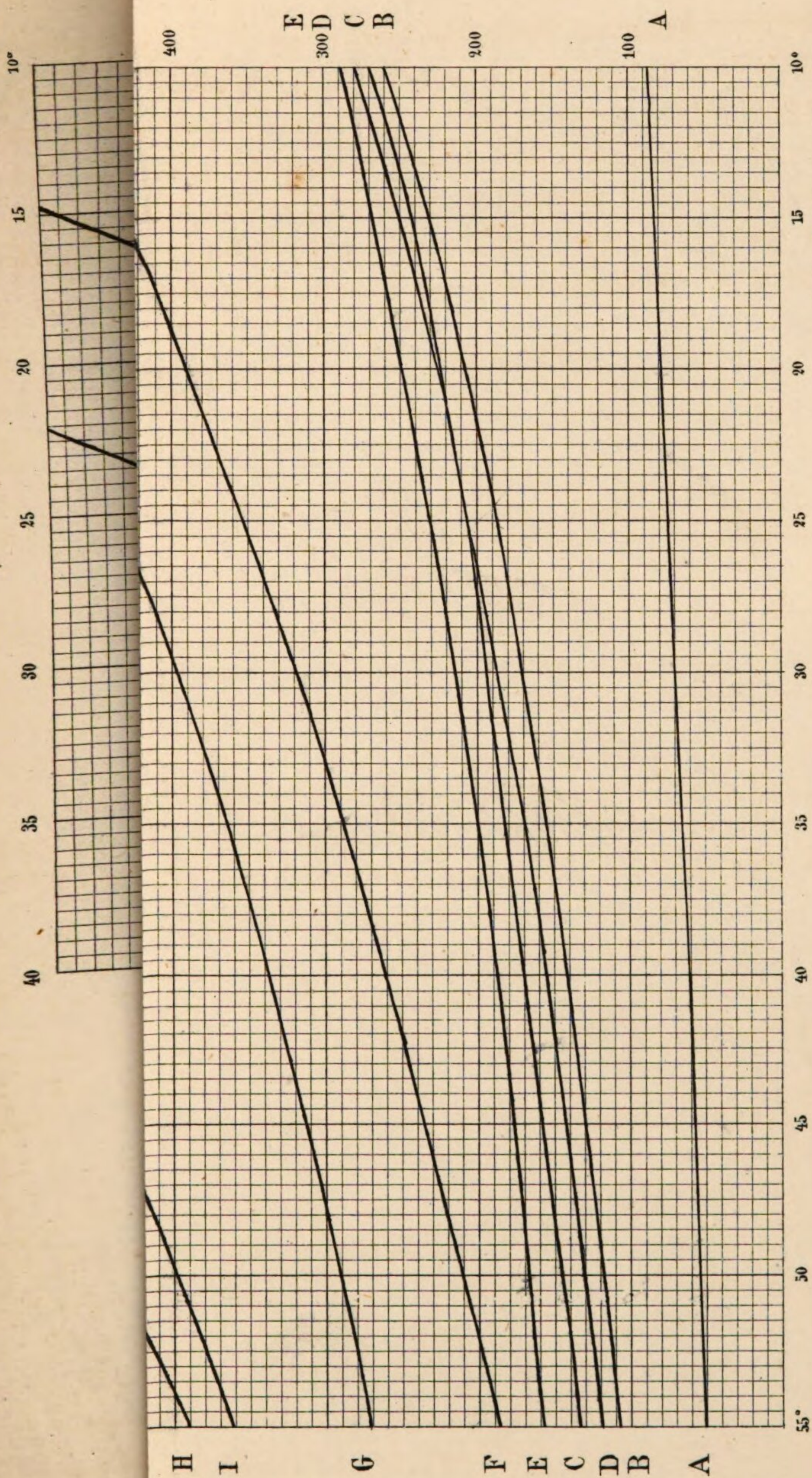
Nach dem bestandenen Abiturientenexamen im Jahre 1861 besuchte ich nach einander die Universitäten Berlin, Heidelberg und abermals Berlin, wo ich durch den Unterricht folgender Männer gebildet wurde: Arndt, Blum, Bunsen, Cantor, Erlenmeyer, Finkener, Helmholtz, Kummer, Magnus, Michelet, Paalzow, Quincke, G. und H. Rose, Sonnenschein und Trendelenburg. Es sei mir verstattet, hier noch mit besonderem Danke zu erwähnen, dass ich zwei Jahre lang dem physikalischen Colloquium des Herrn Magnus angehören und seiner hohen wissen-

schaftlichen Anregung theilhaftig werden durfte. Leider wurde der Abschluss meiner Studien durch lang andauernde Krankheit, die mich endlich zwang, eine Zeitlang ein südlicheres Klima aufzusuchen, verhindert. Dort wieder hergestellt, ging ich nach Bonn, wo ich im Laboratorium des Herrn Professor Landolt und unter dessen gütigster Unterstützung und Förderung vorstehende Abhandlung behufs Erlangung des Doktorgrades schrieb.

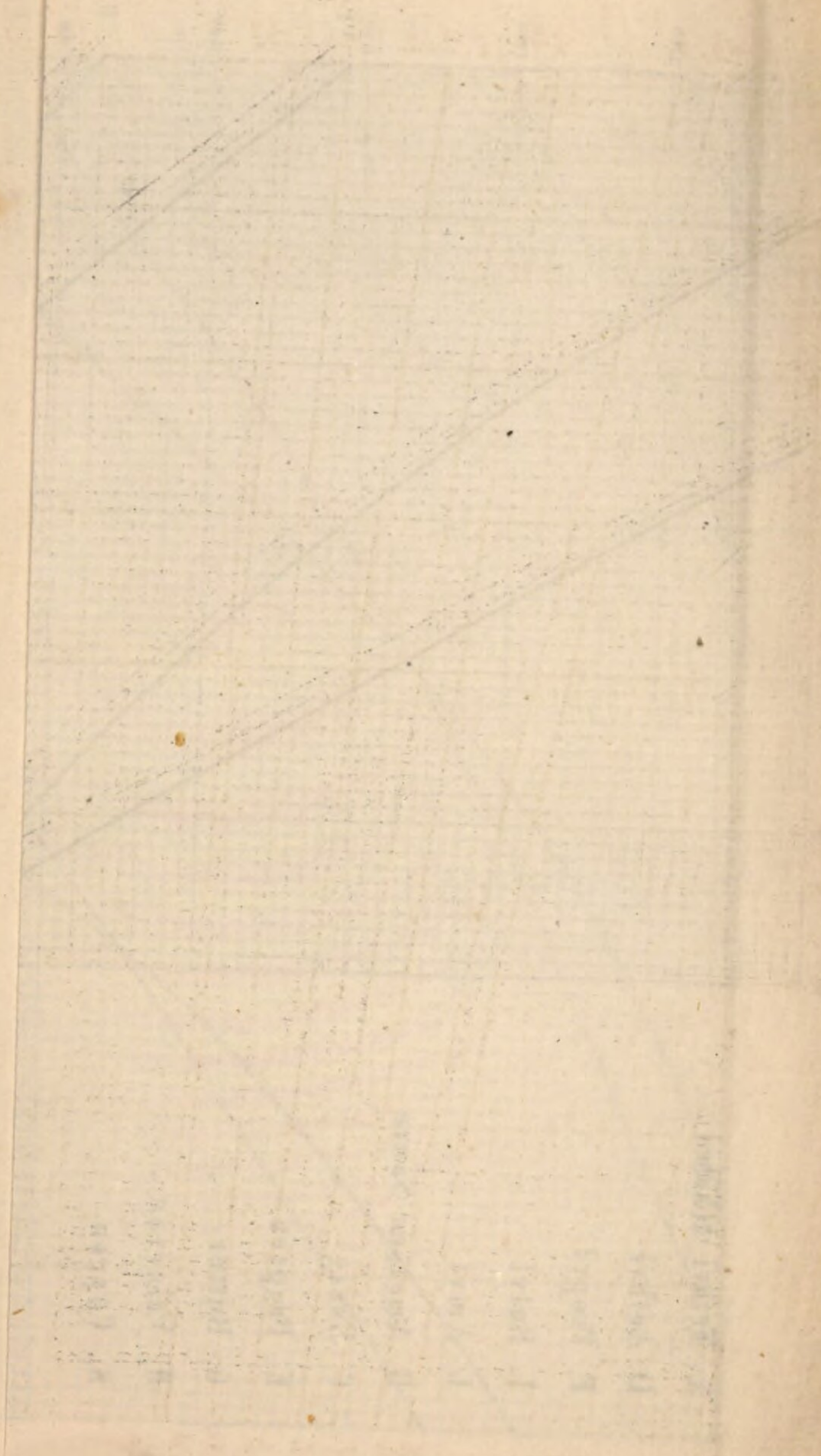
Ich, Ludwig Paul Hülshof, bin zu Berlin am 18. Dec. 1842 als Sohn des verstorbenen ~~Carl~~ Ludwig Hülshof und seiner Ehefrau Emma, geborene Henry, geboren worden. Meinen ersten Unterricht erhielt ich theils im elterlichen Hause, theils in der Gräfinmacherschen Knabenschule, die mich soweit vorbereitete, dass ich in die Classe des Friedrich-Werder'schen Gymnasiums, das damals wie noch zur Stunde unter der Leitung des hochverehrten Director Bonnell stand, eintreten konnte. Der lehrreiche und anregende Vortrag des Prof. Hülshof erweckte hier in mir die Neigung zu den mathematischen und naturwissenschaftlichen Wissenschaften und den Entschluss, mich ihnen zu widmen. Kurz vor meinem Abgang vom Gymnasium fällt das schmerzliche Ereigniss des Todes meines theuren Vaters, der durch einen Schlagfluss dem Hirne der Seinen auf Jahre Weise entrissen wurde.

Nach dem bestandenen Abiturientenexamen im Jahre 1861 besuchte ich nach einander die Universitäten Berlin, Heidelberg und abwärts Berlin, wo ich durch den Unterricht folgender Männer gebildet wurde: Arnst, Blum, Bunsen, Cantor, Eichenmayer, Finkler, Helmholz, Kummer, Magnus, Michael, Paulsen, G. und H. Rose, Sonnenstein und Trendelenburg. Es sei mir gestattet, hier noch mit besonderem Danke zu erwähnen, dass ich zwei Jahre lang dem physikalischen Collegium des Herrn Magnus angehörte und seiner hohen wissen-

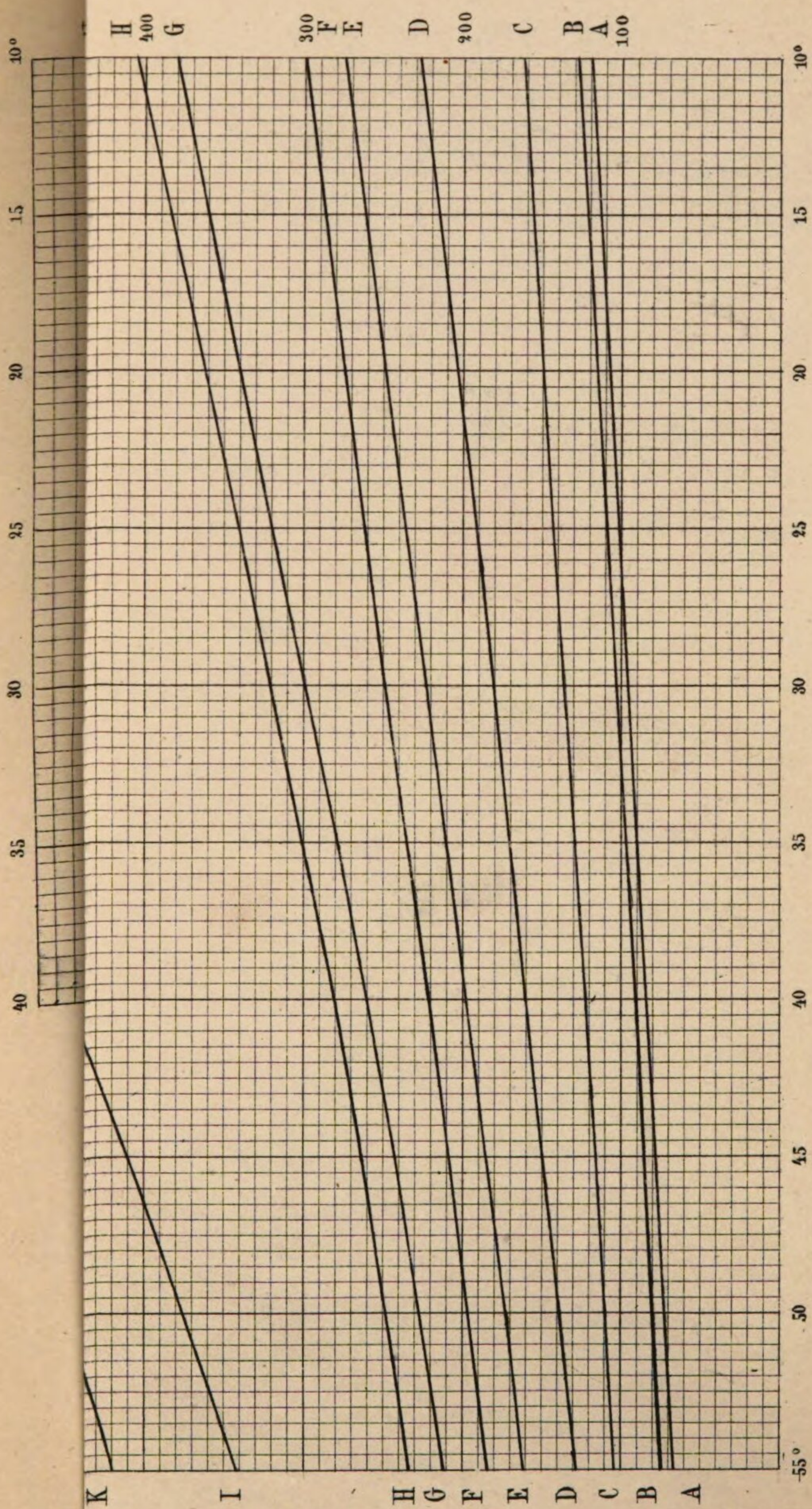
Taf. I.



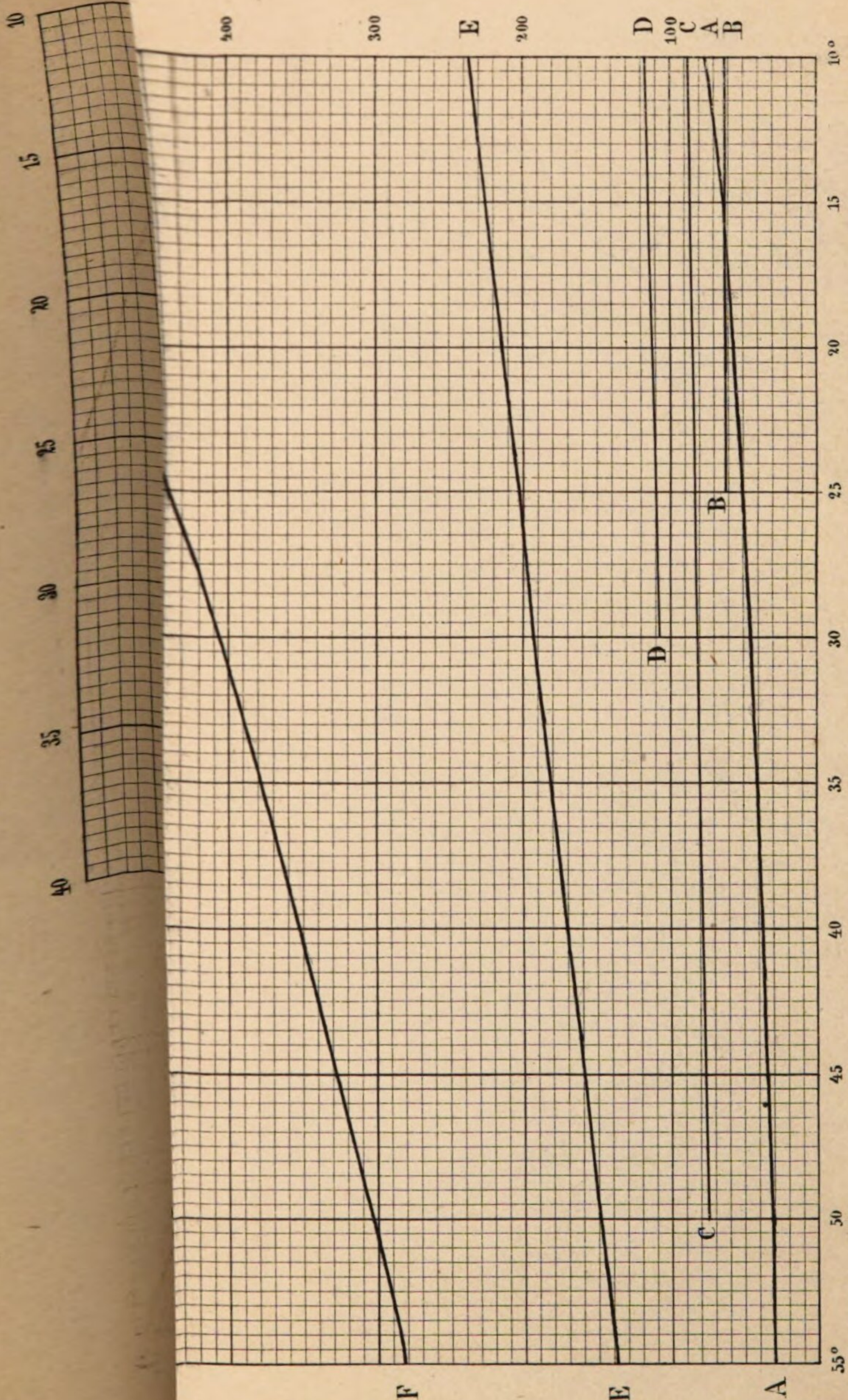
Lith. A. Henry. Bonn.

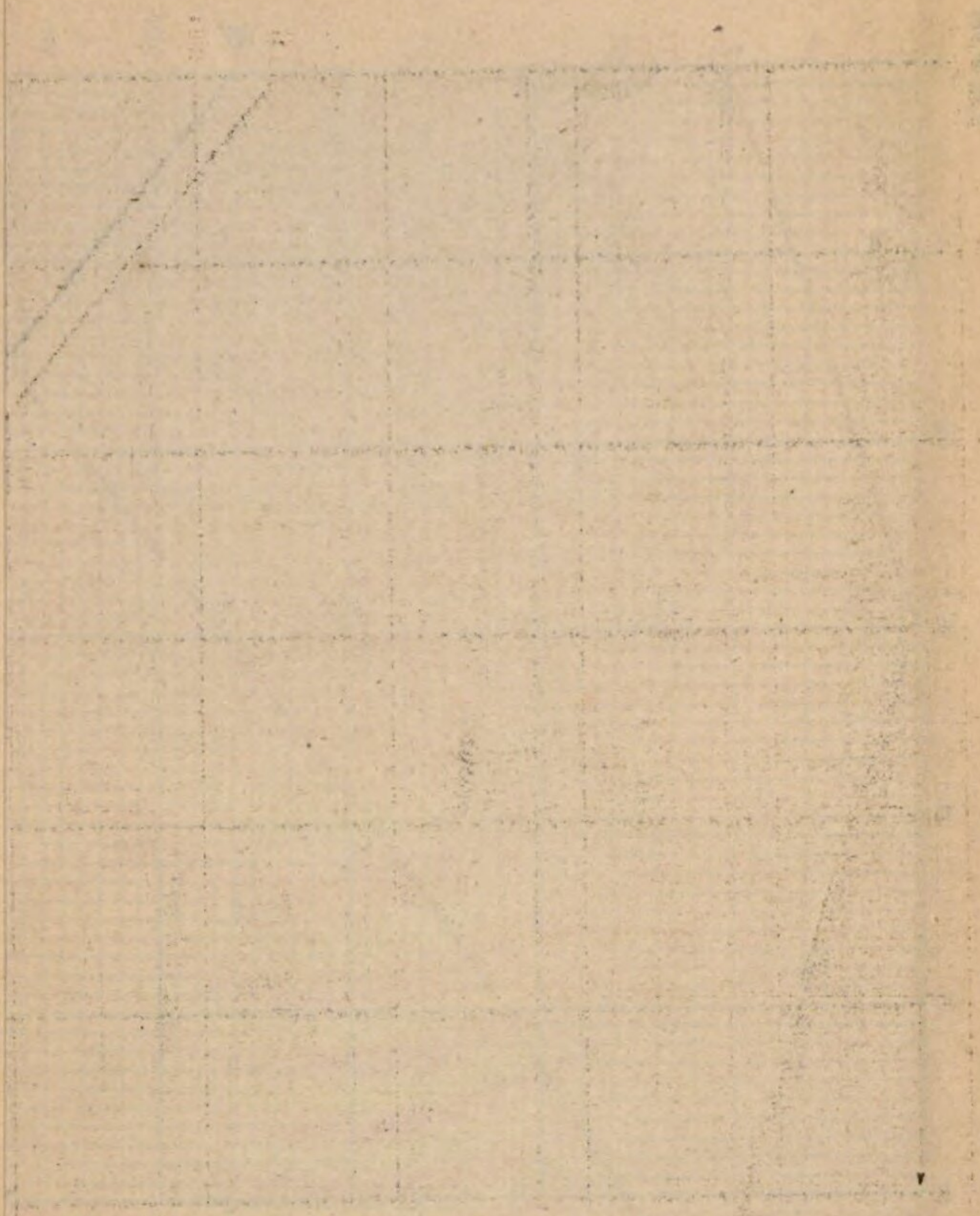


Taf. II.



Tab. III





Handwritten text, possibly a list or table, located in the lower right quadrant of the page. The text is extremely faint and illegible.

Thesen.

- I. Das sogenannte Ammoniumamalgam ist nicht als das Amalgam eines Metalles zu betrachten.
 - II. Im Blutlaugensalz braucht kein eigenthümliches Radical angenommen zu werden.
 - III. Licht und Wärme sind identisch.
 - IV. Das menschliche Auge ist ein fehlerhaft zusammengesetztes optisches Instrument.
 - V. Die Vorstellung des Raumes ist nicht angeboren, sondern wird durch Erfahrung erworben.
-

Thema

- I. Das sogenannte Aethermedium ist nicht als das Aether-
medium eines Metalls zu betrachten.
- II. Im Lichtbrechungsgesetz braucht kein eigentümliches Gesetz zu
geschehen zu werden.
- III. Licht und Wärme sind identisch.
- IV. Das menschliche Auge ist ein Lichtempfänger, dessen
optisches Instrument.
- V. Die Fortbewegung der Wärme ist nicht angeboren, sondern
wird durch Fälschung erworben.

Reilstab, Ludwig,

Über Transspiration homologer Flüssigkeiten

1868

Chem. 349-13

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10074333-1